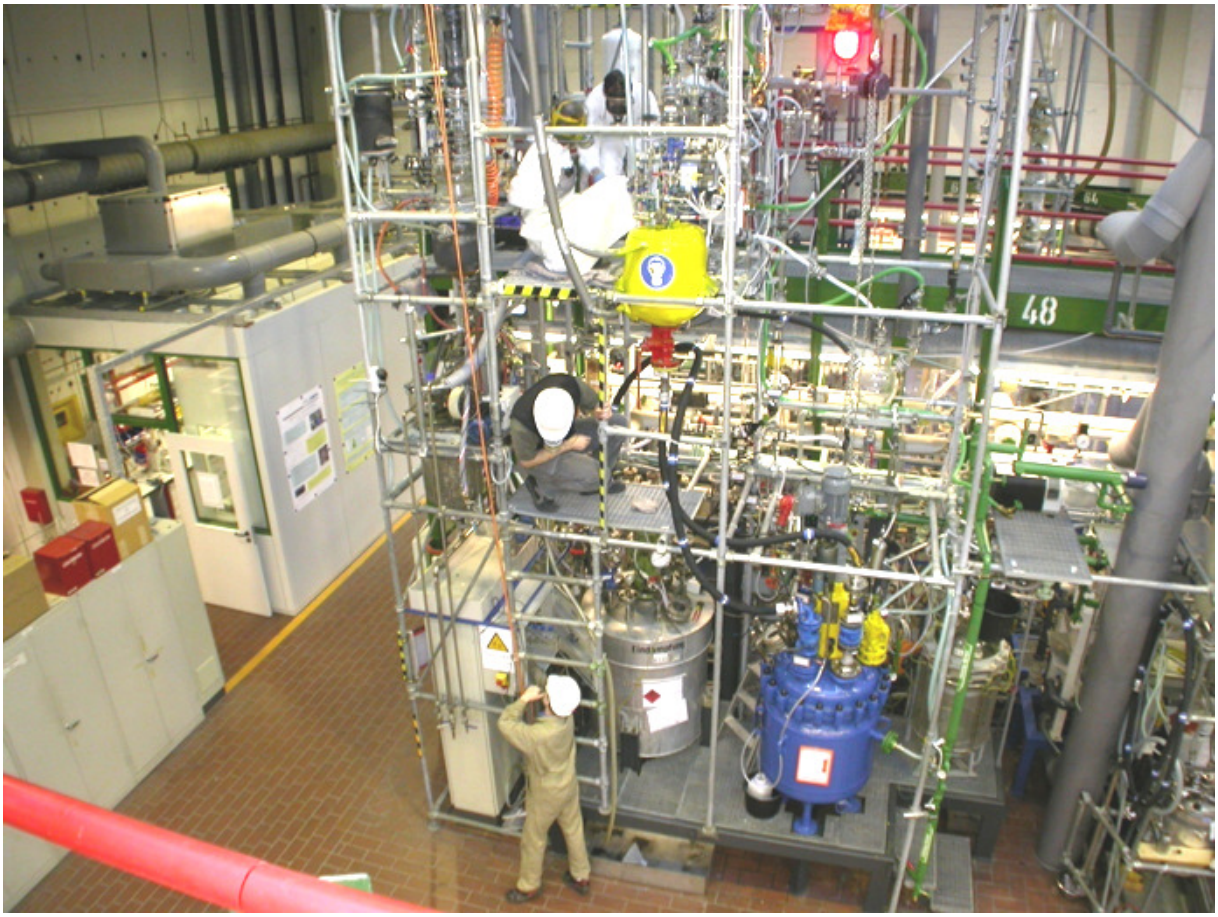
Timo Johannes Koch

Oligomerisierung von 1,3-Butadien und Hydroformylierung höherer Olefine zu Oligoaldehyden



Oligomerisierung von 1,3-Butadien und Hydroformylierung höherer Olefine zu Oligoaldehyden

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom – Chemiker

Timo Johannes Koch

aus Düren

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Walter Leitner

Universitätsprofessor Dr.-Ing. Thomas Melin

Tag der mündlichen Prüfung: 08.Juni 2009

Die Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008
Zugl.: (TH) Aachen, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-012-1

D82 (Diss, RWTH Aachen University, 2009)

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2008
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-735-8

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2005 bis März 2009 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University unter Leitung von Prof. Dr. Walter Leitner angefertigt.

Danksagung

Vorab möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Walter Leitner für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die kontinuierliche Unterstützung bei der Arbeit danken.
Weiterhein danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Melin für die Übernahme des Koreferats.
Ebenfalls danke ich Dr. Jürgen Klankermayer für die anregenden Diskusionen und die stetige Unterstützung.

Besonderer Dank gilt auch den Hiwis, Forschungsstudenten und Praktikanten:
Thomas Beckers, Frank Geilen, Waldemar Fegler, Eugen Müller, Lukas Krycaniak, Peter Sawinski, Desiree van Holt und Angela Galotti,
sowie insbesondere meinen Kollegen Thomas Harwardt, Volker Gego, Gerd Rose, Rüdiger Szesny, Markus Kaever und Pia Müller für die stetige Unterstützung meiner Arbeiten. Darüber hinaus gilt Pia Müller ein ganz besonderer Dank für ihre große Geduld und moralische Unterstützung.
Weiterhin gilt mein Dank den Kollegen aus der M-Werkstatt, der E-Werkstatt und unserem Glasbläser Herrn Sojka.

„…das könnte man ja noch mal gebrauchen…“

I. Inhaltsverzeichnis

I. Inhaltsverzeichnis I
II. Abbildungsverzeichnis V
III. Tabellenverzeichnis IX
IV. Abkürzungsverzeichnis XII
1 Einleitung und Überblick 1
1.1 Projektüberblick vom Butadien zum Polyaldehyd 1
1.2 Aufgabenstellung 3
1.2.1 Herstellung von Oligobutadien über anionische Polymerisation 3
1.2.2 Hydroformylierung höherer Olefine 4
2 Oligomerisierung von 1,3-Butadien 7
2.1 Polymerisation von 1,3-Butadien 7
2.1.1 Butadien als Grundchemikalie in der industriellen Chemie 7
2.1.2 Polymerisation von 1,3-Butadien 8
2.1.3 Planung einer Pilotanlage zur Synthese von flüssigen Butadienoligomeren 9
2.2 Aufgabenstellung 10
2.3 Planung, Bau und Inbetriebnahme der Polymerisationsanlage 11
2.3.1 Erkenntnisse aus der Oligomerisierung im Labormaßstab 12
2.3.2 Thermodynamische Berechnungen 13
2.3.3 Reaktionskalorimetrie 15
2.3.4 Konstruktionsplanung 17
2.4 Anlagensicherheitskonzept 27
2.4.1 Gefährdungsbeurteilung 27
2.4.2 Konzeption für den sicheren Betrieb 30
2.5 Betrieb der Pilotanlage zum Scale-up und Aufarbeitung von Butadienoligomeren 34
2.5.1 Herstellung der Oligomere in der Pilotanlage 34
2.5.2 Entwicklung und Untersuchung von Aufarbeitungsprozeduren zur Aufreinigung der Oligomere 38
2.6 Produktcharakterisierung und Produktalterung 40
2.6.1 Überblick der Produkteigenschaften 41
2.6.2 NMR 42
2.6.3 Gel Permeations Chromatographie 44

2.6.4 Viskosimetrie 45
2.7 Zusammenfassung 48
3 Selektive Hydroformylierung höherer Olefine in überkritischem Kohlendioxid 50
3.1 Hydroformylierung und *sc*CO_2 als Reaktionsmedium 50
3.1.1 Hydroformylierung 50
3.1.2 Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium 55
3.2 Hydroformylierung von höherer α-Olefine 57
3.2.1 Immobilisierungskonzepte auf fester Phase 58
3.2.2 Entwicklung eines Zweiphasenkonzeptes zur substratselektiven Hydroformylierung 65
3.2.3 Methoden zur Katalysatorpräparation und Immobilisierung 67
3.2.4 Von der Hydroformylierung einzelner Olefine zur selektiven Umsetzung in Mischungen 73
3.2.5 Zusammenfassung 96
3.3 Hydroformylierung von Butadienoligomeren 98
3.3.1 Einsatz CO_2-philer Katalysatoren zur Hydroformylierung von Butadienoligomeren und anschließende Produktaufreinigung mit scCO_2 98
3.3.2 Versuche zur Hydroformylierung von Butadienoligomeren mit CO_2-löslichen Katalysatoren 100
3.3.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen 102
3.3.4 Extraktion des Katalysators mit überkritischem Kohlendioxid 106
3.3.5 Eigenschaften der Oligoaldehyde 107
3.3.6 Zusammenfassung 110
4 Zusammenfassung und Ausblick 112
4.1 Upscaling der Butadienoligomerisation 112
4.2 Hydroformylierung längerkettiger Olefine 113
4.2.1 Substratselektive Hydroformylierung höherer α-Olefine 114
4.2.2 Hydroformylierung von Butadienoligomeren 116
5 Experimenteller Teil 118
5.1 Allgemeine Arbeitstechnik 118
5.2 Chemikalien und Einsatzstoffe 118
5.3 Geräte und Equipment 119
5.3.1 Bauteile und Baugruppen der Polymerisationsanlage 119
5.3.2 Hochdruckautoklaven und Equipment 123
5.4 Analytik 126
5.4.1 Gaschromatographie 126
5.4.2 GPC 127

5.4.3 Viskosimetrie 127
5.4.4 NMR 128
5.4.5 Densitometrie 128
5.4.6 Karl-Fischer Titration 128
5.4.7 ICP 128
5.5 Reaktionskalorimetrie 129
5.5.1 Apparatur 129
5.5.2 Experimente mit dem Reaktionskalorimeter 129
5.6 Synthesen 130
5.6.1 Synthese von metasulfoniertem Triphenylphosphin (TPPTS) 130
5.6.2 Synthese von [HRh(CO)(TPPTS)$_3$] 131
5.6.3 Imprägnierung des Trägermaterials mit Katalysatorkomplex 132
5.6.4 Synthese des perfluorierten Liganden 4-H^{2}F^6-TPP 134
5.7 Oligomerisierung von 1,3-Butadien 136
5.7.1 Laborsynthese im 1 L Maßstab 136
5.7.2 Synthese von Butadienoligomeren in der Pilotanlage 137
5.7.3 Synthese 1 137
5.7.4 Synthese 2 140
5.7.5 Synthese 3 141
5.7.6 Synthese 4 143
5.8 Katalyseexperimente zur Hydroformylierung 145
5.8.1 Hydroformylierung im Zweiphasensystem 145
5.8.2 Hydroformylierung der Butadienoligomere 149
6 Literatur 153
7 Anhang 160
7.1 Mathematischer Anhang 160
7.1.1 Berechnung der Kühlflächen 160
7.1.2 Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten α_i für die Tauscher W_2 und W_3 161
7.1.3 Berechnung der Kühlleistung 162
7.2 Betriebsanweisung 164
7.2.1 Vorbereitende Maßnahmen 164
7.2.2 Anlage in Betriebsbereitschaft versetzten 169
7.2.3 Reaktion starten und beenden 179
7.2.4 Reaktionslösung in den Destillationskessel überführen 180
7.2.5 Gesamtventilliste und Fließschema der Duckluftversorgung 181
7.3 Übersicht aller in der Arbeit aufgeführten Katalyseexperimente 184

7.3.1 Experimente mit Butadienoligomeren 184
7.3.2 Experimente mit dem Zweiphasensystem 185
7.4 Lebenslauf 188

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 Projektschema; Y, Z: funktionelle Gruppen 2
Abbildung 2-1 Gerüst Ansichten: a) von oben; b) von vorne; c) von der Seite; d) Foto ..18
Abbildung 2-2 Fließschema Destillationsteil.....18
Abbildung 2-3 Fließschema Reinigungsanlage.....20
Abbildung 2-4 Fließschema des Reaktionsteils 22
Abbildung 2-5 Wärmetauscher der Polymerisationsanlage, W_2 und W_3 sind im Inneren des Reaktors verbaut.....23
Abbildung 2-6 Fließschema des Heiz- / Kühlkreislaufs 25
Abbildung 2-7 Bildschirmansicht der Software zur Anlagensteuerung 26
Abbildung 2-8 Bildschirmansicht der Software zur Steuerung und Überwachung des Temperierkreislaufs. 27
Abbildung 2-9 Butadienoligomere.....41
Abbildung 2-10 ^{1}H-NMR Spektrum von Oligomer 3, aufgenommen in $CDCl_3$ bei 300 MHz 43
Abbildung 2-11 Ausschnitt der Butadienoligomere mit 2 Monomereinheiten und jeweils einer Doppelbindung in 1,2 und in 1,4 Position 43
Abbildung 2-12 Viskosität von Oligomer 1 im Bereich von 30 bis 60 °C vor und nach Alterung 46
Abbildung 2-13 Viskosität von Oligomer 2 im Bereich von 30 bis 60 °C nach Alterung 46
Abbildung 2-14 Viskosität von Oligomer 3 im Bereich von 30 bis 60 °C vor und nach Alterung 47
Abbildung 2-15 Viskosität von Oligomer 4 im Bereich von 30 bis 60 °C vor und nach Alterung 47
Abbildung 3-1 Übersicht der von Aldehyden ableitbaren Verbindungsklassen[57] 53
Abbildung 3-2 Katalysezyklus nach *Wilkinson* 54
Abbildung 3-3 Dissoziationsgleichgewichte des modifizierten Rhodiumkatalysators.....55
Abbildung 3-4 Phasendiagramm von CO_2 55
Abbildung 3-5 Schema der kovalenten Immobilisierung.....58
Abbildung 3-6 Kovalente Immobilisierung auf einer Silikamatrix 59
Abbildung 3-7 Ionische Immobilisierung auf Aktivkohle.....60
Abbildung 3-8 Selektivität anhand der Substratkettenlänge durch unterschiedliche CO_2-Drücke 65
Abbildung 3-9 Schema des Zweiphasenkonzepts und Reaktion am Katalysatorkorn 66
Abbildung 3-10 Schematischer Ausschnitt des Trägers.....66

Abbildung 3-11 Darstellung von [HRhCO(TPPTS)$_3$]; PAr$_3$ = TPPTS 67
Abbildung 3-12 Bilder der unbeladenen Träger 68
Abbildung 3-13 Imprägnierte Ionentauscher 69
Abbildung 3-14 Schematischer Schnitt eine 20 mL Autoklaven mit Katalysatorkorb 70
Abbildung 3-15 Katalysatorkörbe für 20 mL Autoklaven.....70
Abbildung 3-17 Bild der Rührwelle mit Korb.....72
Abbildung 3-16 Schematischer Schnitt durch den 100 mL Autoklaven mit Korbeinsatz ...72
Abbildung 3-18 Katalyseergebnisse mit Trisopor 50; 2.35 mmol 1-Octen, Substrat/Kat: 500, SynGas/Substrat:2, *p*(CO$_2$): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 3 h .74
Abbildung 3-19 Katalyseergebnisse mit Trisopor 137; 2.35 mmol 1-Octen, Substrat/Kat: 500, SynGas/Substrat: 2, *p*(CO$_2$): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 3 h 75
Abbildung 3-20 Katalyseergebnisse mit Dowex Marathon A2; 2.19 mmol 1-Octadecen, Substrat/Kat: 2000, SynGas/Substrat: 2, *p*(CO$_2$): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 20 h 76
Abbildung 3-21 Katalyseergebnisse mit Amberlyst 26 OH; 2.19 mmol 1-Octadecen, Substrat/Kat: 2000, SynGas/Substrat: 2, *p*(CO$_2$): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 20 h 77
Abbildung 3-22 *n/iso*-Verhältnisse in der Katalysereihe mit 1-Tetradecen; Reaktionsbedingungen, analog zu Tabelle 3-3 80
Abbildung 3-23 Einzelumsätze in Abhängigkeit vom CO$_2$ Druck; *p*(CO/H$_2$): 20 bar, *T*: 80 °C, *t*: 24 h, weitere Parameter im Anhang unter Katalysereihe 20071203a 82
Abbildung 3-24 Umsätze der Einzelsubstrate in Abhängigkeit des CO$_2$ Drucks; 6.31 mmol Substrat, Substrat/Kat: 550, SynGas/Substrat: 1.3, *p*(CO/H$_2$): 20 bar, *T*: 80 °C, *t* 24 h 85
Abbildung 3-25 Umsatz/Zeitkurve; 21 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Kat: 550, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat: 2, SynGas: 20 bar, CO$_2$: 160 bar, T: 80 °C, *t*: 24 h 88
Abbildung 3-26 Druckverlust durch Probenahme; Versuchsbedingungen siehe Abbildung 3-25 89
Abbildung 3-27 Umsatzabhängigkeit vom CO$_2$-Druck; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Kat: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat: 2, SynGas: 20 bar, *t*: 24 h 90
Abbildung 3-28 TOF/Zeit-Kurve bei *p*(CO$_2$): 60 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Kat: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 20 bar 92

Abbildung 3-29 TOF/Zeit-Kurve bei $p(CO_2)$: 100 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Katalysator: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 20 bar 93
Abbildung 3-30 Octen zu Octadecenumsatz bei $p(CO_2)$: 180 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Katalysator: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 20 bar 94
Abbildung 3-31 Drehzahlabhängigkeit der TON und TOF bei $p(CO_2)$: 60 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Katalysator: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 20 bar, *t*: 6 h....95
Abbildung 3-32 Ligand: 4-H^2F^6TPP....99
Abbildung 3-33 Schematische Darstellung des Konzepts zur Hydroformylierung der Butadienoligomere und anschließenden Katalysatorabtrennung....100
Abbildung 3-34 a) fester Oligoaldehyd aus Kat 4, b) fester Oligoaldehyd aus Kat 28....102
Abbildung 3-35 Einfluss der Reaktionstemperatur; 0.4 mmol PB-40, Substrat/Katalysator: 1000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 16 bar, CO_2: 100 bar, *t*: 1 h....103
Abbildung 3-36 Einfluss von Ligand / Rhodium; 0.4 mmol PB-40, Substrat/Katalysator: 1000, SynGas/Substrat:2, SynGas: 16 bar, CO_2: 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 1 h 104
Abbildung 3-37 Einfluss des Verhältnis Synthesegas zu Substrat; 0.4 mmol PB-40, Substrat/Katalysator: 1000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas: 40 bar, CO_2: 100 bar, *T*: 100 °C, *t*: 1 h....105
Abbildung 3-38 Abtrennung des Katalysators durch Extraktion mit *sc*CO_2: a)vorher, b)nachher 106
Abbildung 3-39 Viskosität des hydroformylierten Oligobutadiens im Vergleich zum Substrat; 5.34 mmol Oligomer 3, Substrat/Katalysator: 3000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas: 40 bar, CO_2: 160 bar, *t*: 4 h, Umsatz: >96% 108
Abbildung 4-1 Allgemeines Verfahrensschema 115
Abbildung 5-1 Fließschema Heiz- / Kühlkreislauf....120
Abbildung 5-2 10 mL Fensterautoklav, Bild und Zeichnung 123
Abbildung 5-3 20 mL Autoklav ohne Bodenauslass 124
Abbildung 5-4 20 mL Autoklav mit Bodenauslass 124
Abbildung 5-5 Rührwelle....125
Abbildung 5-6 100 mL Autoklav 125
Abbildung 5-7 modifizierter Autoklav....125
Abbildung 5-8 Reaktionskalorimeter 129

Abbildung 5-9 Dowex basierter Katalysator 132
Abbildung 5-10 Amberlyst basierter Katalysator 132
Abbildung 5-11 Schnitt des 20 mL Autoklaven ohne Bodenauslass.....146
Abbildung 5-12 Schnitt des 20 mL Autoklaven mit Bodenauslass.....147
Abbildung 5-13 Schnitt des 100 mL Autoklaven mit Bodenauslass.....148
Abbildung 5-14 Schematische Darstellung der Katalysatorextraktion mit CO_2 151
Abbildung 7-1 Fließschema der Pressluftversorgung an der Polymerisationsanlage ...183

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 Übersicht der Projektpartner 2
Tabelle 2-1 Eigenschaften der Polybutadiene 9
Tabelle 2-2 Zeitliche Dokumentation der Oligomerisierung im Labormaßstab 12
Tabelle 2-3 Empirische Daten zur Berechnung der Reaktionsenthalpie[31] 13
Tabelle 2-4 Daten zur Berechnung des Temperatursprungs anhand empirischer Daten 14
Tabelle 2-5 Daten aus der Reaktionskalorimetrie 16
Tabelle 2-6 Flächen der Wärmeübertrager 23
Tabelle 2-7 Berechnete Kühlleistung der Wärmeübertrager 24
Tabelle 2-8 Schaltzustände der Magnetventile im Heiz-/ Kühlkreislauf des Reaktor RC-01 25
Tabelle 2-9 Explosionsgrenzen und Brandgefahr durch verwendete Chemikalien 28
Tabelle 2-10 Grenzwerte gemäß Arbeitsschutzrecht und eingesetzte Mengen an der Anlage 29
Tabelle 2-11 Schaltung aller Ventile bei NOT-Aus oder Stromausfall 33
Tabelle 2-12 Eigenschaften von PB-40 als Benchmark für Oligomersynthese.....38
Tabelle 2-13 Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der einzelnen Aufarbeitungsmethoden 40
Tabelle 2-14 Eigenschaften der frisch hergestellten Butadienoligomere; [1)] Herstellerangaben 41
Tabelle 2-15 Vergleich der Eigenschaften der frischen und gealterten Oligomere 42
Tabelle 2-16 NMR Analytik der Butadienoligomere 43
Tabelle 2-17 GPC und NMR Analytik der Butadienoligomere 44
Tabelle 3-1 Katalysatorentwicklung in der industriellen Anwendung[42] 51
Tabelle 3-2 Eigenschaften der Trägermaterialien nach Herstellerangabe.....68
Tabelle 3-3 Daten zur Versuchsreihe mit 1-Tetradecen; Substrat/Kat: 330-410, SynGas/Substrat: 2, $p(CO/H_2)$: 20 bar, T: 80 °C, t: 24 h.....79
Tabelle 3-4 ICP-Daten aus der Katalysereihe mit 1-Tetradecen; 81
Tabelle 3-5 *n/ iso*-Verhältnisse, TON und TOF aus der Versuchsreihe mit dem Dreistoffgemisch 83
Tabelle 3-6 ICP-Daten aus Messungen von Proben der Experimente mit dem Dreistoffgemisch 84
Tabelle 3-7 Selektivitäten zum linearen Aldehyd im Verlauf der Katalysereihe 86
Tabelle 3-8 Daten aus der ICP-Analytik zum Katalysatorleaching 86

Tabelle 3-9 Selektivitäten zum linearen Aldehyd im Verlauf der Katalysereihe 88
Tabelle 3-10 *n/ iso* Selektivitäten im Verlauf der Katalysereihe.....91
Tabelle 3-11 ICP-Daten zum Rhodium und Phosphorleaching 91
Tabelle 3-12 Hydroformylierte Butadienoligomere 101
Tabelle 3-13 Hydroformylierung von PB-40 in unterschiedlichen Reaktionsmedien...101
Tabelle 3-14 Versuchsdaten zum Einfluss der Reaktionstemperatur 104
Tabelle 3-15 Versuchsdaten zum Einfluss von Ligand zu Rhodiumverhältnis.....105
Tabelle 3-16 Versuchsdaten zum Einfluss von Synthesegas zu Substratverhältnis...106
Tabelle 3-17 ICP-Ergebnisse bei der Extraktion von Katalysator aus Oligoaldehyd...107
Tabelle 3-18 GPC-Daten der Oligoaldehyde aus der Hydroformylierung von PB-40 (TMS) 109
Tabelle 3-19 GPC-Daten der Oligoaldehyde aus der Hydroformylierung von PB-40 .109
Tabelle 3-20 GPC-Daten der Oligoaldehyde aus der Hydroformylierung von Oligomer 3 109
Tabelle 4-1 Übersicht der hergestellte Butadienoligomere.....113
Tabelle 5-1 Baugruppen des Anlagensteuerungssystems 119
Tabelle 5-2 Elektromagnetventile des Heiz- / Kühlkreislaufs.....120
Tabelle 5-3 Spezifikationen der Stahlbehälter.....121
Tabelle 5-4 max. Betriebsüberdruck der Glasbauteile 122
Tabelle 5-5 Spezifikationen der Glasvorlagen 122
Tabelle 5-6 GC-Methoden zur Analyse der Hydroformylierungskatalysen 126
Tabelle 5-7 Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der Olefine und Aldehyde 127
Tabelle 5-8 Destillation des Rohprodukts 134
Tabelle 5-9 Destillation von Cyclohexan 138
Tabelle 5-10 Eigenschaften von Oligomer 1 139
Tabelle 5-11 Eigenschaften von Oligomer 2 141
Tabelle 5-12 Eigenschaften von Oligomer 3 143
Tabelle 5-13 Eigenschaften von Oligomer 4 145
Tabelle 5-14 Varianten in der Hydroformylierung in 20 mL Autoklaven im Zweiphasensystem 146
Tabelle 5-15 Löslichkeitsuntersuchung an PB-40 150
Tabelle 5-16 Einfluss des CO_2 auf die Viskosität von PB-40; [1)] bei 40 °C 150
Tabelle 7-1 Parameter zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten 161
Tabelle 7-2 Betriebsanweisung Teil 1 165
Tabelle 7-3 Betriebsanweisung Teil 2 165
Tabelle 7-4 Betriebsanweisung Teil 3 165
Tabelle 7-5 Betriebsanweisung Teil 4 167

Tabelle 7-6 Betriebsanweisung Teil 5 168
Tabelle 7-7 Betriebsanweisung Teil 6 168
Tabelle 7-8 Betriebsanweisung Teil 7 169
Tabelle 7-9 Betriebsanweisung Teil 8 171
Tabelle 7-10 Betriebsanweisung Teil 9 172
Tabelle 7-11 Betriebsanweisung Teil 11 174
Tabelle 7-12 Betriebsanweisung Teil 12 175
Tabelle 7-13 Betriebsanweisung Teil 13 176
Tabelle 7-14 Betriebsanweisung Teil 14 176
Tabelle 7-15 Betriebsanweisung Teil 15 177
Tabelle 7-16 Betriebsanweisung Teil 16 178
Tabelle 7-17 Betriebsanweisung Teil 17 179
Tabelle 7-18 Betriebsanweisung Teil 18 179
Tabelle 7-19 Betriebsanweisung Teil 19 180
Tabelle 7-20 Betriebsanweisung Teil 20 181
Tabelle 7-21 Gesamtventilliste 181
Tabelle 7-22 Hydroformylierung der Oligomere; Katalyseexperimente im 10 mL Autoklaven 184
Tabelle 7-23 Hydroformylierung der Oligomere; Katalyseexperimente im 20 mL Autoklaven 184
Tabelle 7-24 Hydroformylierung der Oligomere; Katalyseexperimente im 100 mL Autoklaven 185
Tabelle 7-25 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen 185
Tabelle 7-26 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octadecen 185
Tabelle 7-27 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Tetradecen 186
Tabelle 7-28 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen, 1-Tetradecen, 1-Octadecen 186
Tabelle 7-29 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen, 1-Octadecen 187
Tabelle 7-30 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen, 1-Octadecen 187

IV. Abkürzungsverzeichnis

$\dot{Q}$	Kühlleistung
4-H^2F^6TPP	Tri-[3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-phenyl]-phosphan
A	Fläche
a.D.	Außendurchmesser
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ABS-Rubber	Acrylnitril Butadien Styrol Rubber
AK	Arbeitskreis
BHT	2,6 Di-Tert.-butyl-4-methylphenol
BMIM	Butylmethylimidazol
CMAI	Chemical Market Associates Inc.
c_p	Wärmekapazität
D	Polydispersität
d.h.	das heißt
DCM	Dichlormethan
DIOP	O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan
et al.	et alii (lat.: und andere)
etc.	et cetera (lat.: und die Übrigen)
ggf.	gegebenenfalls
GPC	Gel Permeations Chromatographie
h	Stunden
KF-Titration	Karl-Fischer-Titration
k_W	Wärmedurchgangskoeffizient
LM	Lösungsmittel
MAA	Methyl-2-Acetoamidoacrylat
MALDI TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time of Flight
max.	maximal
min	Minuten
Mn	Zahlenmittel der Molmasse
Mw	Gewichtsmittel der Molmasse
NC	normally closed (stromlos geschlossenes Ventil)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NO	normally open (stromlos offenes Ventil)
p	Druck
Ph-ß-Glup	Phenyl 4,6-0-(R)-benzyliden-2,3-0-bis(diphenylphosphino)-*ß*-D-

	glucopyranosid
Q	Wärmemenge
RAL	Reichsausschuss für Lieferbedingungen
REFA	Reichsausschuss für Arbeitszeitermittlung
Rkt	Reaktionstemperatur
RT	Raumtemperatur
SAPC	Supported Aqueous Phase Catalysis
SBR	Styrene Butadiene Rubber (Styrol Butadien Kautschuk)
scCO_2	überkritisches Kohlendioxid
sec. BuLi	sekundär Butyllithium
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SLPC	Supported Liquid Phase Catalysis
SSPC	Supported Solid Phase Catalysis
SynGas	Synthesegas (CO/H_2)
T	Temperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMBTP	4,4´-bis(diphenylphosphino)-2,2´,5,5´-tetramethyl-3,3´-bithiophene
TMEDA	Tetramethylenethylendiamin
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover number
TPPTS	Triphenylphosphin-3,3',3"-trisulfonsäure Trinatriumsalz
TTON	Total Turnover Number
TÜV	Technischer Überwachungsverein
u.a.	unter anderem
V	Volumen
W	Arbeit
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
ΔT_m	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
ΔU_R	Reaktionsenergie

1 Einleitung und Überblick

1.1 Projektüberblick vom Butadien zum Polyaldehyd

1,3-Butadien findet als Grundchemikalie aus dem C4-Schnitt der Naphtacracker große Anwendung im Bereich der synthetischen Kautschuke.[1, 2] Die Copolymerisation mit Acrylnitril und Styrol zum ABS-Rubber ist ebenfalls ein wichtiger Produktzweig.[3, 4] Wirtschaftlich bedeutend, aber mengenmäßig kleiner ist die Verwendung im *Dupont Adiponitrilprozess* zur Herstellung von Adiponitril mit Blausäure. Das Adiponitril seinerseits ist Basis zur Herstellung von Nylon 6.6. Zusätzlich zu den bereits industriellen etablierten Anwendungsgebieten ist Butadien aber auch für neue Syntheserouten interessant. Zu diesen Ideen zählt beispielsweise die Umsetzung von Butadien über Oligomere zu Oligoaldehyden.

Oligoaldehyde selbst bieten eine breite Basis zum Aufbau weiterer funktionalisierter Zwischenprodukte, können aber auch über Polykondensation dreidimensionale verzweigte Netzwerke bilden. Durch Hydrierung zu Alkoholen oder Umwandlung zu Aminen stehen für weitere Syntheseschritte eine Vielzahl von Möglichkeiten offen. Dabei lassen sich die Eigenschaften der hochfunktionalisierten Endprodukte über unterschiedliche Parameter steuern und anwendungsbezogen anpassen. Interessante neue Produktgruppen können vor allem im Bereich Lacke und Dichtwerkstoffe definiert werden. Darüber hinaus sind gerade die Polyaldehyde interessante Komponenten in Klebstoffen oder als Polyisocyanate in Hochleistungswerkstoffen.

Die für solche Anwendungen interessanten Oligoaldehyde sollen in flüssiger Form leicht verarbeitbar sein und eine Anwendung für optisch klare Produkte ermöglichen. Die chemischen Eigenschaften der Produkte sollen gewährleisten, dass die Endprodukte zu dreidimensionalen, stabilen Polymeren vernetzen können.

Nicht nur oligomere Aldehyde, sondern höhere Aldehyde auf Basis von α-Olefinen sind interessante Bausteine für die chemische Industrie. Während heute vor allem kleinere und mittlere Aldehyde in die Produktion von Weichmacheralkoholen oder Lösungsmitteln fließen, können längerkettige Aldehyde in großer Menge bei der Herstellung waschaktiver Substanzen verwendet werden. Kleinere Aldehyde sind technisch mit Hilfe der Hydroformylierung im wässrigen Zweiphasensystem sehr einfach zugänglich. Mit zunehmender Kettenlänge steigen auch die Schwierigkeiten in der Herstellung. Diese liegen vor allem in der Abtrennung und Rezyklisierung der Katalysatoren.

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Kooperationsprojekts zwischen der BayerMaterialScience AG und sechs akademischen Arbeitskreisen. Das Projekt umfasst auf der akademischen Seite den Weg vom Butadien zu funktionalisierten Polymeren über die Zwischenstufe der Polyaldehyde. Schlüsselschritt ist dabei die Hydroformylierung der oligomeren Olefine.

Der Umwandlungsschritt in die Endprodukte liegt im Aufgabenbereich des Industriepartners. Schematisch sind die Projektstufen in Abbildung 1-1 dargestellt.

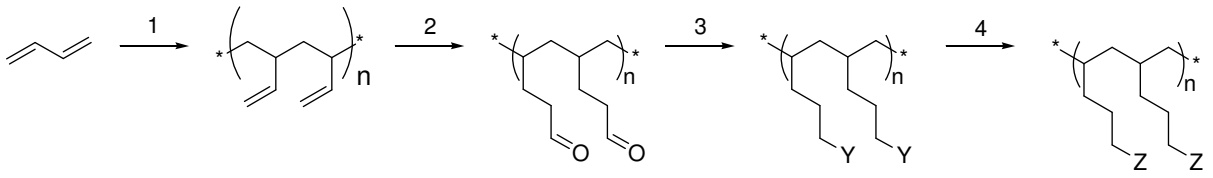


Abbildung 1-1 Projektschema; Y, Z: funktionelle Gruppen

Die Prozessstufen sind den Projektpartnern entsprechend der Nummerierung in Tabelle 1-1 zugeordnet.

Tabelle 1-1 Übersicht der Projektpartner

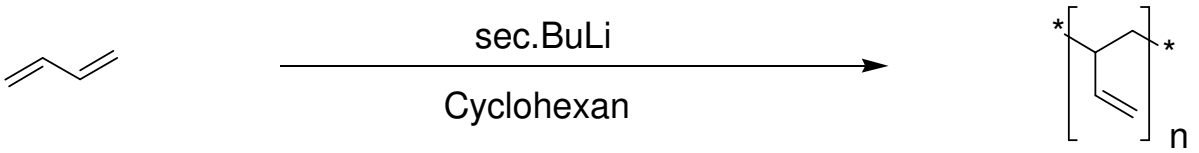
Prozessschritt	Projektpartner
1	AK Leitner, Aachen; AK Müller, Bayreuth; AK Erker, Münster
2	AK Leitner, Aachen; AK Eilbracht, Dortmund
3	AK Lercher, München, AK Vogt, Eindhoven
4	BayerMaterialScience AG

Zunächst soll die grundsätzliche Machbarkeit des vorgeschlagenen Syntheseweges gezeigt werden. Hierfür werden vorab Parameter für das auf der jeweiligen Stufe herzustellende Produkt festgelegt. Dazu zählen die Größe und Verteilung des Polymers, seine physikalischen Eigenschaften und die Zahl der Funktionalitäten. Die Schritte 1 und 2 sollen zunächst einheitlich über anionische Polymerisation und anschließende Hydroformylierung verfolgt werden. Daraus abgeleitet ist die allgemeine Problematik der Hydroformylierung von längerkettigen Olefinen. Stufe 3 kann über verschiedene Wege verfolgt werden. Die Zielverbindung ist bei allen Routen gleich. So gibt es im letzten Schritt beim Industriepartner erneut nur einen Reaktionsweg. Sobald gezeigt werden kann, dass eine Synthesestufe das gewünschte Produkt liefert, soll der Reaktionsmaßstab soweit vergrößert werden, dass Mengen im Kilogrammbereich hergestellt werden können. Anhand dieser Produkte sollen Zwischen- und Zielverbindungen genau charakterisiert, der Einfluss der Maßstabsvergrößerung auf die Produktqualität evaluiert und eine erste Prozesskostenabschätzung durchgeführt werden.

1.2 Aufgabenstellung

1.2.1 Herstellung von Oligobutadien über anionische Polymerisation

Die zur Darstellung der Polyaldehyde benötigten Butadienoligomere sind über verschiedene Syntheserouten zugänglich. Gerade die Anforderung Oligomere mit nur 10 bis 20 Monomereinheiten und engen Produktverteilungen herzustellen, schränkt die Zahl der in Frage kommenden Syntheserouten stark ein. Die durch den Projektpartner untersuchte anionische Oligomerisierung von 1,3-Butadien kann im Labormaßstab die gestellten Anforderungen erfüllen (Schema 1-1).[5]



Schema 1-1 Oligomerisierung von 1,3-Butadien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Erkenntnisse der Laborversuche in einem Upscalingverfahren umgesetzt. In dem dabei zu entwickeltenden *batch* Prozess sollen Chargen bis zu 5 kg Oligomer hergestellt werden können.

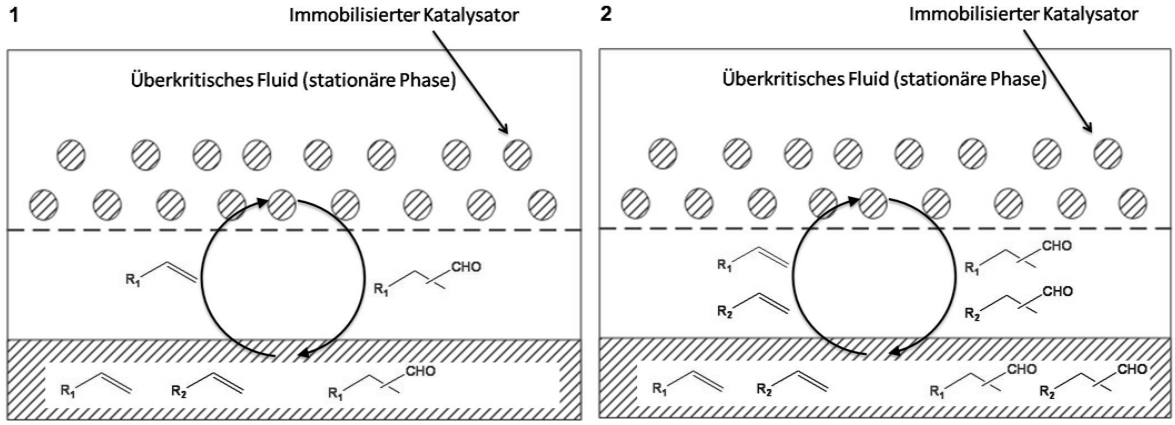
Auf dem Weg zur Synthese der Butadienoligomere wird die Reaktion sowohl experimentell, als auch theoretisch hinsichtlich ihrer Wärmetönung untersucht. Die dabei gewonnenen Resultate fließen in Planung und Konstruktion einer Pilotanlage ein. Deren zentrale Einheit ist ein 320 L Reaktionsbehälter. Die baubegleitend entwickelten Sicherheits- und Betriebspläne sind Basis für die Synthese verschiedener Oligomerchargen. An den Rohprodukten der Synthese wird die Eignung unterschiedlicher Aufarbeitungsprozeduren untersucht.

Die Maßstabsvergrößerung der Reaktion soll weiterhin zeigen, inwieweit das Upscaling einen Einfluss auf die Produktqualität hat. Die darauf aufbauenden Aufarbeitungsmethoden sollen belegen, dass auch in größeren Ansätzen Oligobutadiene in geforderter Spezifikation und Qualität zugänglich sind. Weiterhin sollen die Ergebnisse Basis einer Studie zur Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses sein. Diese Studie wird extern beim Industriepartner durchgeführt. Die hergestellten Oligoolefine sind im folgenden Schritt Ausgangsmaterial für die Hydroformylierungsstufe, werden aber im Rahmen des Projekts auch anderen Partnern bereitgestellt. Die Hydroformylierung solcher Substrate ist bislang nicht bekannt.

1.2.2 Hydroformylierung höherer Olefine

1.2.2.1 Hydroformylierung von α-Olefinen < C_{18}

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung längerkettiger Olefine ist eine wichtige industrielle Methode zur Herstellung von Aldehyden. Die Regio- und Chemoselektivität kann durch hochentwickelte Katalysatorsysteme in weiten Teilen beeinflusst werden. Eine Selektivität zur Differenzierung unterschiedlicher Olefine anhand der Substratkettenlänge kann durch Katalysatorentwicklung allein jedoch nicht erreicht werden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, hierfür einen reaktionstechnischen Ansatz zu entwickeln, der die Abhängigkeit der Löslichkeit von Olefinen in überkritischem Kohlendioxid von ihrer Kettenlänge ausnutzt.



Schema 1-2 Substratselektivität anhand der Kettenlänge; $R_1 < R_2$; 1) bei niedrigem Druck der überkritischen Phase, 2) bei hohem Druck der überkritischen Phase

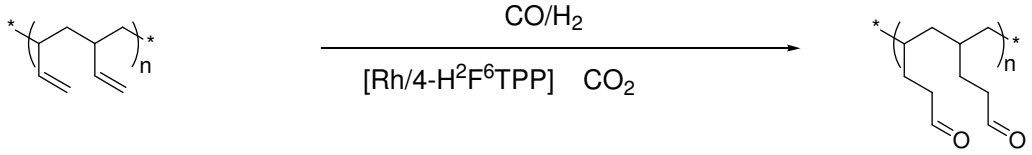
Hierzu wird ein System in Verbindung mit überkritischem Kohlendioxid (*sc*CO_2)[6, 7] und einem immobilisierten Katalysator entwickelt, in dem aus einer Mischung zweier Olefine unterschiedlicher Kettenlänge in Abhängigkeit des CO_2 Drucks selektiv nur eines umgesetzt wird (Schema 1-2). Bild 1 zeigt schematisch das System im Zustand geringem CO_2-Druck. Beide Olefinsubstrate liegen in Mischung als zweite flüssige Phase unter der CO_2-Phase. Das Olefin mit R_1, also das kurzkettigere, ist in diesem Zustand besser in der CO_2-Phase löslich als das Olefin mit R_2. In der Reaktion am Katalysatorsystem wird deshalb bevorzugt der Aldehyd des niedermolekularen Olefins gebildet. In Bild 2 ist der CO_2-Druck höher, als in Bild 1. Hier ist das Olefin mit R_2 auch in der überkritischen Phase löslich und kann an den Katalysator transportiert werden. Jetzt werden beide Aldehyde gebildet. Diese reichern sich aufgrund ihrer schlechteren Löslichkeit im überkritischen Medium in der flüssigen Phase an.

Neben der Selektivität soll sich das System aber auch durch seine Nachhaltigkeit auszeichnen und Ressourcen und Umwelt schonen. Ein vollständiger Verzicht auf konventionelle Lösungsmittel ist dabei nur ein wichtiger Beitrag. Insbesondere muss im Gegensatz zu bekannten Konzepten das *sc*CO_2 nicht dekomprimiert werden, wodurch der Energiebedarf des Ver-

fahrens erheblich sinkt. Geringes Katalysatorleaching soll ebenfalls einen Beitrag zu Ökonomie des Konzepts leisten.

1.2.2.2 Hydroformylierung von Oligoolefinen > C_{18}

Die Polyfunktionalität der oligomeren Substrate ist der wesentlichste Unterschied zu den Olefinen des ersten Aufgabenteils. Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Aufgabenteil eingesetzten Olefinen ist die Hydroformylierung der hier hergestellten Verbindungsklasse der vinylischen Oligobutadiene noch nicht bekannt. Die Hydroformylierung von oligomeren Olefinen führt zu funktionalisierten Bausteinen für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Polymerchemie. Dennoch stellt die Hydroformylierung solcher Substrate große Herausforderungen an die Syntheseverfahren. Insbesondere die physikalischen Eigenschaften von Polymeren, wie Viskosität und Molmassenverteilung, stellen bei der Umsetzung nicht unerhebliche Schwierigkeiten dar.
Aufbauend auf den Erkenntnissen der homogen katalysierten Hydroformylierung kleinerer α-Olefine, mit perfluorierten Katalysatorsystemen in *sc*CO_2 als Reaktionsmedium, wird ein neues Konzept für die Hydroformylierung von Butadienoligomeren entwickelt. Dabei sollen die neuen Substrate nicht nur in kurzen Reaktionszeiten möglichst vollständig umgesetzt, sondern der homogene Katalysator am Ende der Reaktion wieder vom Produkt abgetrennt werden.



Schema 1-3 Hydroformylierung der Butadienoligomere

Die Untersuchungen und Entwicklungen des Systems werden vorrangig mit den Produkten der Butadienoligomerisierung durchgeführt (Schema 1-3). In grundlegenden Tests wird vorab die Eignung des Katalysatorsystems Rh/4-H^2F^6TPP, sowie das Verhalten der Oligomere in *sc*CO_2 untersucht. Auf Basis der gewonnenen Datenlage werden die Reaktionsbedingungen hinsichtlich hoher Umsätze und kurzen Reaktionszeiten bei guter Produktqualität optimiert. Abschließend soll gezeigt werden, wie mit Hilfe von *sc*CO_2 der Katalysator wieder vom Produkt abgetrennt werden kann.
Nach Entwicklung eines Verfahrens, mit dem aus den Oligobutadienen die korrespondierenden Aldehyde zugänglich sind, sollen sie charakterisiert werden. Die Analytik der hergestellten Aldehyde konzentriert sich auf Viskosität, Molmassenverteilung und Funktionalität der Produkte. Diese Parameter sind für eine industrielle Anwendung und nachfolgende Synthe-

sestufen besonders interessant. Neben der Charakterisierung werden die Oligoaldehyde im Rahmen des Projekts an die anderen Kooperationspartner weitergeleitet. Diese entwickeln in aufbauenden Arbeiten Ansätze zur weiteren Funktionalisierung. Durch die konsequente Verfolgung von Charakterisierung und Entwicklung aufbauender Syntheseschritte auf jeder Stufe soll eine Wertschöpfungskette vom Butadien bis zum Endprodukt aufgestellt werden. Im Gegensatz zur Hydroformylierung längerkettiger α-Olefine aus Mischungen gehen diese Arbeiten über eine reine Verfahrensentwicklung hinaus. Sie vereinen Grundlagenforschung, Upscaling über eine mehrstufige Prozesskette vom Monomer Butadien zu Oligoaldehyden.

2 Oligomerisierung von 1,3-Butadien

2.1 Polymerisation von 1,3-Butadien

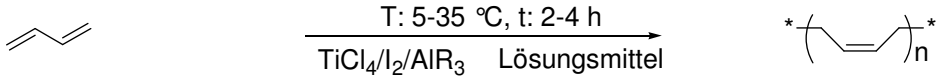
2.1.1 Butadien als Grundchemikalie in der industriellen Chemie

1,3-Butadien ist ein bei Raumtemperatur farbloses charakteristisch riechendes, leicht entzündliches Gas.[8] Es wird vor allem seiner Kanzerogenität wegen als besonders gefährlich eingestuft. Dennoch ist Butadien eine wichtige Basischemikalie in der Produktion verschiedener Hochleistungspolymere des täglichen Bedarfs.[9]

Mehr als 90% des weltweit produzierten 1,3-Butadien fällt als Nebenprodukt in der Produktion von Ethylen und Propylen beim Steam-Cracking an. Das Butadien wird dabei zunächst mit dem gesamten C4-Schnitt aus den Crackprodukten abgetrennt. Die C4-Komponenten sind aufgrund ihrer ähnlichen Molmassen destillativ nur schwer zu trennen. Zur weiteren Aufarbeitung wird deshalb eine Extraktivdestillation mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) angewendet, durch die das 1,3-Butadien isoliert werden kann.[10] Naphtha mit einem größeren Anteil höherer Kohlenwasserstoffe liefert tendenziell im Crackprozess höhere Ausbeuten des C4-Schnitts und damit des Butadiens. Da die Hauptprodukte des Crackprozess aber Ethylen und Propylen sind, ist dies im Allgemeinen unerwünscht und der C-4 Schnitt ein Nebenprodukt. Aus diesem Grund werden häufig Butadienextraktionsanlagen nur in Kombination mit Crackern eingesetzt, bei denen das Butadien auch in wirtschaftlich sinnvollen Mengen anfällt.[11, 12] Von jährlich etwa 10.5 Mio. Tonnen anfallendem Butadien werden etwa 9 Mio. Jahrestonnen durch entsprechende Verfahren isoliert.[8] Das Butadien wird weltweit gehandelt, wobei die USA, Mexiko und China als bedeutendste Nettoimporteure auftreten. Die größten exportierenden Staaten, bzw. Regionen sind Kanada, Westeuropa, Saudi Arabien und Korea. Etwa 54% des Butadiens gehen in die Produktion von Butadien-Kautschuk oder Styrol-Butadien-Copolymeren. Der größte Abnehmer in diesem Bereich ist die Reifenindustrie. Weitere bedeutende Absatzmengen werden für die Produktion von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Kautschuk (ABS)[13] und Styrol-Butadien-Latex verwendet. In diese Produktzweige gehen etwa 24% des Butadienverbrauchs.[8] Vinylische Polybutadiene werden vor allem ab Mitte der siebziger Jahre als vielversprechende Substitute für SBR im Bereich der Reifenherstellung eingesetzt.[14] In die Produktion von Adiponitril gehen noch rund 7% des Butadiens.

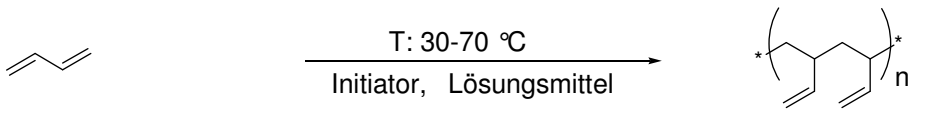
2.1.2 Polymerisation von 1,3-Butadien

Technisch wird 1,3-Butadien in Lösung sowohl in kontinuierlichen als auch in *batch* Verfahren polymerisiert. Dabei sind Prozesse auf Basis von Ziegler-Katalysatoren oder lebende, anionische Polymerisation in Betrieb.



Schema 2-1 Ziegler Polymerisation von 1,3-Butadien zu cis-1,4-Polybutadien

Die kommerziell angewandten Verfahren zur Ziegler-Polymerisation von 1,3-Butadien führen mit einer Selektivität von über 90% zum *cis* 1,4-verknüpften Polybutadien (Schema 2-1).[15] Oligomere auf Basis von Ziegler Katalysatoren sind vor allem in der Patentliteratur beschrieben. Die Systeme decken einen weiten Bereich von Nickel über Eisen bis Cer ab.[16-18]Die Reaktionen werden vor allem in Aromaten wie Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die technisch relevanten Katalysatorsysteme basieren auf den Übergangsmetallen Titan, Cobalt, Nickel und Neodym. Das in Schema 2-1 vorgestellte Katalysatorsystem ist bei *Firestone* im Einsatz. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 5 bis 50 °C.[19, 20] Die nach dieser Polymerisation hergestellten Butadienoligomere finden vor allem in der Reifenindustrie Verwendung.



Schema 2-2 Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien zu vinylischem 1,2-Polybutadien

In der anionischen Polymerisation wird *sec.*-Butyllithium als Initiator verwendet. [21] Die entstehenden Polymere erreichen im Gegensatz zu denen aus der Ziegler-Katalyse nur mittlere *cis*-1,4-Gehalte. Als Lösungsmittel werden aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 30 bis 70 °C. Der Anteil der Vinyleinheiten kann durch Zugabe polarer Modifikatoren deutlich erhöht werden. Mit Hilfe dieser Zusätze wird in der lebenden Polymerisation das angreifende ionische Ende der wachsenden Polymerkette zu einer 1,2-Addition an das Butadienmonomer dirigiert. Dadurch eignet sich die anionischen Polymerisationen vor allem zur Synthese von 1,2-Polybutadienen.[22] Auch die nach dieser Route hergestellten vinylischen Polybutadiene werden vor allem im Bereich der Reifenindustrie eingesetzt.

Müller *et al.* zeigen vielversprechende Ansätze auf dem Gebiet der anionischen, butyllithiuminitiierten Polymerisation auf. In ihren Arbeiten soll das 1,3-Butadien nicht polymerisiert, sondern lediglich oligomerisiert werden. Zudem ist eine enge Produktverteilung bei hohem 1,2-Gehalt gefordert. In den Arbeiten werden verschiedene Untersuchungen zum Einfluss

unterschiedlicher Reaktionsparameter auf die Produkteigenschaften durchgeführt. Neben der reinen Oligomerisierung des Butadiens gibt es auch Konzepte in die Produkte während der Oligomerisierung direkt funktionelle Gruppen einzuführen.[5, 23] Eine Überblick der Technik und Anwendungsgebiete von flüssigen polybutadienbasierten Elastomeren geben *Edwards* und *Luxton*.[24, 25] Von Interesse sind dabei auch insbesondere die rheologischen Eigenschaften des Polybutadiens.[26]

Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften unterschiedlicher Polybutadiene ist in Tabelle 2-1 aufgelistet.

Tabelle 2-1 Eigenschaften der Polybutadiene

Struktur	T_G[1)] / °C	T_{Smp}[2)] / °C	ρ[3)] / g mL^{-1}
Poly(cis-1,4-butadien)	-107	2	1.01
Poly(trans-1,4-butadien)	-106	148	1.04
syndiotaktisches 1,2-Polybutadien	-28	156	0.96
isotaktisches 1,2-Polybutadien	-15	126	0.96
ataktisches 1,2-Polybutadien	0.5	amorph	-

[1)] Glasübergangstemperatur, [2)] Schmelzpunkt, [3)] Dichte

2.1.3 Planung einer Pilotanlage zur Synthese von flüssigen Butadienoligomeren

Planung und Konstruktion einer Pilotanlage zur Überführung einer Reaktion aus dem Labormaßstab in den Technikumsmaßstab ist eine wichtige Disziplin der technischen Chemie. Bei Vergrößerung des Synthesemaßstabs treten im Allgemeinen Probleme auf, die in der Laborsynthese unbekannt, bzw. mit geringem Aufwand zu beseitigen sind. Das sind in erster Linie Aspekte, die sich auf die Sicherheit von chemischen Reaktionen beziehen. Insbesondere Reaktionen, die schnell und unter großer Wärmetönung ablaufen haben ein hohes Risikopotential. Dazu zählen auch Polymerisationen, wie die mit 1,3-Butadien. Wissenschaftlich ist vor allem der Einfluss unterschiedlicher Materialien und angepasster Prozessparameter auf Synthese und Produkteigenschaften von Interesse. Im Unterschied zur Laborsynthese können viele Chemikalien nicht auf gleiche Art und Weise in einer großen Anlage aufbereitet, gelagert und zudosiert werden. Gerade bei Reaktionen, wie der butyllithiuminitiierten Polymerisation von 1,3-Butadien, die unter Wasserausschluss und unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, zeigen sich durch das Upscaling große Unterschiede zum Labormaßstab. Beispielsweise können unter anderem zusätzliche Reinigungs- oder Aufarbeitungsprozeduren erforderlich werden.

Pilotanlagen werden gemeinhin in eine Hauptanlage zur Durchführung des eigentlichen Prozesses und unterschiedliche Teil-, Hilfs- oder Nebenanlagen gegliedert. Die Konstruktion einer Pilotanlage unterscheidet sich nicht zuletzt durch ihre Komplexizität deutlich vom Aufbau einer Syntheseapparatur im Labormaßstab.

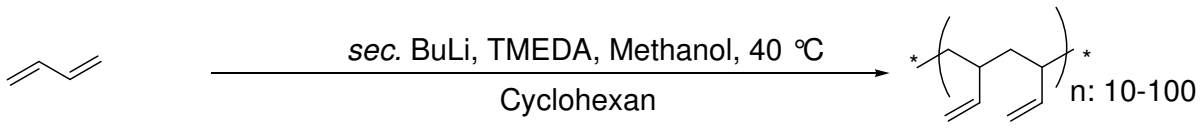
In der Planung solcher Anlagen sind iterative Entwicklung, Lösungskataloge und ständiges Controlling unabdingbar.[27] Methoden der Lösungsfindung nach den Vorschlägen des Verbands für Arbeitsgestaltung, Betriebsorganisation und Unternehmensentwicklung (REFA) sind dabei auch auf Einzelprobleme im Controlling des verfahrenstechnischen Anlagenbau übertragbar.[28] Neben Herausforderungen im organisatorischen Bereich, ist die Berücksichtigung verschiedener Richtlinien und Gesetze gerade für einen sicheren und gefahrenfreien Betrieb einer Anlage auch im akademischen Umfeld unabdingbar. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Regelungen des neuen Chemikaliengesetzes und der Betriebssicherheitsverordnung mit in die Planung einzubeziehen. Sie regeln den Umgang mit Chemikalien, aber auch den Einbau, die Auslegung und Prüfung anlagentechnischer Bauteile und die Erstellung von Sicherheitsplänen.[29, 30]

Auf Planungsebene sind insbesondere bei exothermen chemischen Reaktionen, wie einer Polymerisation, Wärmebilanzen durch experimentelle Daten aber auch theoretische Berechnung zu führen. Für theoretische Berechnungen von Reaktionen oder zur Auslegung von Wärmeübertragern bietet der VDI Wärmeatlas eine breite Datenbasis.[31, 32] Alle in der Planungsphase gesammelten Erkenntnisse werden schließlich in DIN normierte Zeichnungen, Plänen und Fließschemata eingearbeitet. Im Allgemeinen werden drei Arten von Fließbildern zur Darstellung einer Gesamtanlage genutzt. Das Grundfließbild, das Verfahrensfließbild und das Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild. Alle drei sind Basis für die konstruktive Abwicklung des Anlagenbaus. Die Symbole, Bild- und Kurzzeichen, sowie Kennbuchstaben für Anlagenteile werden in DIN 28004 und entsprechenden Begleitnormen geregelt. Sie dienen im Rahmen der Projektarbeit als Kommunikationsgrundlage für Projektmitglieder, aber auch zum Austausch mit externen Partnern, wie beispielsweise Prüfern des TÜV.[33, 34]

2.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Kooperationsprojektes sollen verschiedene Oligobutadiene hergestellt werden, die in aufbauenden Synthesestufen weiter funktionalisiert werden. Das Olefin 1,3-Butadien wird durch anionische Polymerisation bis zu einem Polymerisationsgrad im Bereich von 10 bis 100 Monomereinheiten oligomerisiert. Als Initiator wird *sec.*-Butyllithium eingesetzt (Schema 2-3). Die eingeschlagene Syntheseroute baut auf Vorarbeiten des Kooperationspartners an der Universität in Bayreuth auf.[5] Die Aufgabe besteht darin, die beste-

hende Synthese, die bislang im 1-L-Maßstab durchgeführt wird, um den Faktor 170 zu vergrößern. So sollen statt 20 g Produkt durchschnittlich 2 bis 5 kg Oligomer mit jeder Charge hergestellt werden. Dabei soll untersucht werden, wie sich das Upscaling auf die Produktqualität auswirkt. Die Ergebnisse sollen zeigen inwiefern die Syntheseroute grundsätzlich zur Herstellung des gewünschten Produkts geeignet ist. Bei positiven Ergebnissen sollen zudem wirtschaftliche Analysen des Industriepartners die ökonomischen Aspekte der Route untersuchen.



Schema 2-3 Polymerisation von 1,3-Butadien in Cyclohexan mit *sec.* BuLi als Initiator

Wichtige Schritte zum Upscaling der Reaktion sind thermodynamische Berechnungen und Versuche zur Erfassung der zu erwartenden Reaktionswärme. Darauf aufbauend soll im Rahmen einer konstruktiven Planung eine Pilotanlage entwickelt und gebaut werden, mit der das Produkt in erforderlicher Qualität, Quantität und unter Beachtung von Sicherheitsstandards synthetisiert werden kann. Bei der Oligomerisierung wird die Anlage entsprechend den Erkenntnissen aus Vorversuchen in Betrieb genommen und zur Untersuchung der Anlagenparameter und Produkteigenschaften vier unterschiedliche Oligobutadiene hergestellt. Die Synthesen im Pilotmaßstab sollen über das Verhalten der Reaktion im vergrößerten Maßstab Aufschluss geben. In der Aufarbeitung und Qualitätskontrolle sollen die Produkte so weit aufgearbeitet werden, dass sie den Reinheitsanforderungen der nachfolgenden Reaktionsstufen entsprechen und über einen längeren Zeitraum stabil lagerfähig sind. Dabei werden unterschiedliche Prozeduren zunächst im Labormaßstab erarbeitet, auf den Pilotansatz übertragen und untereinander verglichen. Als Vergleichsstandard wird ein kommerziell erhältliches Butadienoligomer herangezogen.

2.3 Planung, Bau und Inbetriebnahme der Polymerisationsanlage

Die Schritte Planung, Bau und Inbetriebnahme umfassen eine Vielzahl unterschiedlichster Überlegungen und Experimente zur Charakterisierung der Reaktion und der Umsetzung aller Erkenntnisse in ein schlüssiges Anlagenkonzept. Nach der Vorgabe innerhalb eines Jahres größere Mengen Produkt in hoher Qualität zur Verfügung zu stellen, wird die Entscheidung getroffen, die Synthesen im *Batch* Betrieb durchzuführen. Dadurch vereinfacht sich die Verfahrensentwicklung im Vergleich zu einem kontinuierlichen Prozess erheblich. Die Planung kann direkt auf die Erkenntnisse aus den Laborversuchen zurückgreifen. Die ersten Arbeiten

befassen sich also mit der Studie der Oligomerisierung im 1 L Maßstab, der thermodynamischen Berechnung der Reaktionsenthalpie und Reaktionskalorimetrie.

2.3.1 Erkenntnisse aus der Oligomerisierung im Labormaßstab

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Universität Bayreuth wird die Oligomerisierung in den Bayreuther Laboratorien vorab gemeinsam im 1 L Maßstab durchgeführt und die Resultate als Grundlage für die Planung und weitere Vorgehensweise genutzt. Der zeitliche Ablauf der Reaktion ist in Tabelle 2-2 aufgeführt. Gerade für spätere Sicherheitsbetrachtungen ist die Erkenntnis dieser Untersuchungen besonders wichtig. Sie zeigen, dass die Reaktion schon innerhalb weniger Minuten fast vollständig abgeschlossen ist und es einige Schlüsselschritte gibt, in denen mit hoher Wärmeentwicklung zu rechnen ist. Zentraler Baustein der weiteren Forschungsarbeiten ist deshalb die Untersuchung der Wärmetönung der Reaktion. Zunächst geschieht dies qualitativ aus den Daten der ersten Voruntersuchungen in Bayreuth. Die Resultate werden im Folgenden diskutiert und sind in Tabelle 2-2 gelistet. Darauf folgen theoretische Berechnungen und experimentelle quantitative Reaktionskalorimetrie.

Tabelle 2-2 Zeitliche Dokumentation der Oligomerisierung im Labormaßstab

t / min	Schritt	T / °C	ΔT / °C	p / bar	Δp / bar
0	*sec.* Butyllithium	40.0	0.0	0.00	0.00
2	TMEDA	41.0	1.0	0.01	0.01
10 (Start)	1,3-Butadien	43.5	3.5	0.30	0.30
12	Reaktion	42.6	-0.9	0.30	0.00
40	Reaktion	40.7	-1.9	0.10	0.20
160	Quenchen	44.5	4.5	0.15	0.05

Der zugrundeliegende Versuchsaufbau und seine Durchführung sind in Abschnitt 5.7.1 auf S. 136 beschrieben. Er entspricht der in Bayreuth entwickelten Syntheseroute. Die Zeiten werden manuell mit einer Stoppuhr verfolgt und die Temperaturen und Drücke über ein Thermoelement im Reaktor und ein angeschlossenes Manometer gemessen, abgelesen und manuell aufgezeichnet. Der beobachtete Reaktionsverlauf entspricht den Erfahrungen, die der Kooperationspartner aus vorangegangenen Experimenten gesammelt hat.

Das Experiment beginnt mit der Vorlage und Temperierung der *sec.*-Butyllithiumlösung. Die Zugabe des TMEDA nach 2 min aktiviert den Initiator. Bei diesem Schritt wird ein Temperatursprung von 1 °C verzeichnet. Nach insgesamt 10 min wird die Reaktion durch Zugabe des 1,3-Butadiens in die vorbereitete Initiatorlösung gestartet. Unmittelbar nach dem Start der

Reaktion ist ein Temperatursprung in der Größenordnung von 3.5 °C zu beobachten. Nach 160 min wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Der beobachtete Temperatursprung beträgt 4.5 °C. Die Tatsache, dass auch bei der Zugabe von TMEDA und beim Quenchen der Reaktion Temperatursprünge zu verzeichnen sind, ist für die spätere Planung nicht unerheblich. Gerade die Quenchreaktion zeigt mit $\Delta T = 4.5$ °C die deutlich größte Wärmeentwicklung. Daher muss sich die Auslegung der Wärmetauscher im Polymerisationsreaktor an diesem Schritt orientieren. Die Wärmeentwicklung bei der Zugabe von TMEDA durch die Reaktion mit dem Initiator *sec*-Butyllithium liegt mit $\Delta T = 1$ °C im unteren Bereich.

2.3.2 Thermodynamische Berechnungen

Zur theoretischen Abschätzung der Wärmeentwicklung wird versucht rechnerisch anhand von Literaturwerten den zu erwartenden Temperatursprung beim Start der Reaktion zu ermitteln. Zur Vereinfachung werden verschiedene Annahmen getroffen. Da für die Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien keine verlässlichen Literaturwerte vorliegen, wird angenommen, dass sie sich nicht stark von der Reaktionsenthalpie der Gasphasenpolymerisation unterscheidet.[31] Weiterhin wird angenommen, dass für eine kurze Zeit der Temperaturanstieg im Reaktor adiabatisch erfolgt. Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit werden schließlich noch die Annahmen getroffen, dass nach 30 s ~50% und nach 60 s ~75% Umsatz erreicht werden.
Die freiwerdende Reaktionsenthalpie ermittelt sich demnach aus der Reaktionsenthalpie der Gasphasenpolymerisation abzüglich der Verdampfungsenthalpie des 1,3-Butadiens. Damit soll berücksichtigt werden, dass die Reaktion eigentlich in Lösung stattfindet.

Tabelle 2-3 Empirische Daten zur Berechnung der Reaktionsenthalpie[31]

$\Delta H_{react}^{(Gasphase)}$	-76.00 kJ mol^{-1}
ΔH_{vapor}	22.41 kJ mol^{-1}

$$\Delta H_{react} = \Delta H_{react}^{(Gasphase)} - \Delta H_{vapor} = -76\ \frac{kJ}{mol} - 22.41 \frac{kJ}{mol} = \mathbf{-98.41 \frac{kJ}{mol}}$$

Formel 2-1 Berechnung der Reaktionsenthalpie anhand empirischer Daten

Bei der Berechnung des Temperatursprungs wird die gesamte freiwerdende Wärme auf die Zahl der wachsenden Ketten und damit der Stoffmenge des Initiators bezogen. Der hypothe-

tisch angenommene Reaktionsansatz verwendet 2.8 mol Initiator bei 136.5 kg Lösungsmittel. Dies liegt in der Größenordnung der später durchgeführten Versuche.

Tabelle 2-4 Daten zur Berechnung des Temperatursprungs anhand empirischer Daten

Stoff	Menge
n (*sec.*-Butyllithium) / mol	2.8
c_p (Cyclohexan) / kJ kg^{-1}K^{-1}	2.119
m (Cyclohexan) / kg	136.5

$$\Delta H_{ges} = \Delta H_{react} \times n_{(Initiator)} = -98.41\ kJ \times 2.8\ mol = 275.55\ kJ$$

Formel 2-2 Berechnung der gesamten freiwerdenden Reaktionsenergie

Freigesetzte Energie nach 60 s (75% Umsatz)

$$\Delta H_{ges}^{(60\ sec.)} = \Delta H_{ges} \times 0.75 = 275.55\ kJ \times 0.75 = 206.66\ kJ$$

Freigesetzte Energie nach 30 sec. (50% Umsatz)

$$\Delta H_{ges}^{(30\ sec.)} = \Delta H_{ges} \times 0.50 = 275.55\ kJ \times 0.50 = 137.78\ kJ$$

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{ges}^{(30\ s)}}{c_p^{(LöMi)} \times m^{(LöMi)}} = \frac{137.78\ kJ}{2.119\ \frac{kJ}{kg \times K} \times 136.5\ kg} = \mathbf{0.476\ °C}$$

Formel 2-3 Berechnung des Temperatursprungs bei der Polymerisation

Aus der Reaktionsenthalpie lässt sich in einem weiteren Schritt auch eine Abschätzung der abgestrahlten Leistung treffen. Der Vergleich dieses Wertes und des experimentell Erhaltenen mit den Berechnungen der Wärmeübertrager liefert Erkenntnisse darüber, inwieweit die Reaktionswärme sicher abgeführt werden kann.

$$P = \frac{\Delta H_{ges}^{(30\ s)}}{t} = \frac{137.78\ kJ}{30\ s} = \mathbf{4.60\ kW}\ (\equiv 0.076\ kWh)$$

Formel 2-4 Berechnung der abgestrahlten Leistung der Polymerisationsreaktion

Aus den Berechnungen resultiert eine Reaktionsenthalpie von -98.41 kJ mol^{-1}. In Verbindung mit den getroffenen Annahmen über Reaktionsverlauf und Größe des Reaktionsansatzes kann mit einem Temperatursprung von ~0.5 °C bei einer abgestrahlten Wärmeleistung von 4.6 kW gerechnet werden. Diese Werte werden mit den Daten aus der Reaktionskalorimetrie

verglichen und sind ein erster Hinweis auf die zu erwartende Größenordnung der Wärmetönung.

2.3.3 Reaktionskalorimetrie

Die theoretischen Berechnungen können nur ein Teil der Basis zur Beurteilung der Reaktionswärme sein. Experimentelle Daten aus Versuchen der Reaktionskalorimetrie sollen eine weitere Grundlage der Planung sein.
Die bei einer Reaktion freigesetzte Energie wird allgemein durch die Reaktionsenergie ΔU_R beschrieben.

$$\Delta U_R = W + Q$$

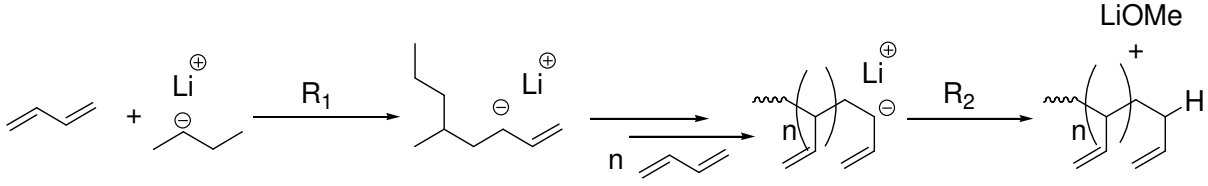
Formel 2-5 Reaktionsenergie

Wenn das System keine weitere Arbeit W verrichtet, entspricht die Reaktionsenergie bei isothermer und isochorer Reaktionsführung der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge Q. Die Wärmemenge Q lässt sich experimentell in einem Bombenkalorimeter bestimmen. Die Reaktionsenthalpie ΔH_R ergibt sich aus der Reaktionsenergie ΔU_R über:

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta(pV)$$

Formel 2-6 Reaktionsenthalpie

Der experimentelle Aufbau der Messanordnung und die Durchführung des Versuchs ist in Abschnitt 5.5 auf S. 129f beschrieben. Die Aufzeichnung und Auswertung aller Daten erfolgt elektronisch. Die wichtigsten Teilschritte in der Synthese sind der Reaktionsstart R_1 und die Quenchreaktion R_2 (Schema 2-4).



Schema 2-4 Reaktionsschritte der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien

Im Allgemeinen wird bei der anionischen Oligomerisierung die meiste Energie direkt beim Reaktionsstart R_1 und nicht während des Kettenwachstums freigesetzt. Die Auswertung der

Kalorimetrie erfolgt analog zu den theoretischen Berechnungen über die Menge des Initiators. Es wird unter der Annahme gearbeitet, dass nach der Startreaktion bereits 90% Umsatz erreicht sind. Damit hat das spätere Kettenwachstum kaum Einfluss auf die Reaktionswärme. Diese Annahmen korrespondieren mit den experimentellen Daten. Der Reaktionsstart R_1 verursacht einen Temperatursprung ΔT_{R_1}: 0.95 K. Das System stellt sich jedoch nach ca. 90 s wieder auf die Solltemperatur von 40 °C ein. Auch die relative Druckänderung $\Delta p_{rel.}$, durch Zugabe des Butadiens beim Start der Reaktion verursacht, ist in gleicher Zeit bereits wieder um 70% abgefallen. Der verbleibende Überdruck lässt sich durch Schutzgas erklären, mit dessen Hilfe das Butadien in das Kalorimeter gepresst wird. Beides unterstützt die Annahme eines fast vollständigen Umsatzes nach 90 s.

Auch die Quenchreaktion R_2 zeigt einen vergleichbar schnellen Reaktionsverlauf. Der Temperatursprung ΔT_{R_2}: 2.6 K fällt allerdings fast dreimal so hoch aus, wie bei der Reaktion. Eine Druckänderung ist hier erwartungsgemäß nicht zu beobachten.

Die Auswertung der Messdaten ergeben die folgenden Werte für die freigesetzten Wärmeströme.

Tabelle 2-5 Daten aus der Reaktionskalorimetrie

	T_0 / °C	T_{max} / °C	ΔT_R / °C	$\dot{Q}$ / W	Q / kJ	Δp_{rel} / bar
R_1	39.93	40.88	0.95	29.9	3.4	0.30
R_2	39.89	42.49	2.60	62.9	5.6	0.00

Nach der oben getroffenen Annahme, dass das System keine Arbeit verrichtet gilt $Q = \Delta \mathrm{U_R}$. Die Reaktionsenergie der Oligomerisierung beträgt, bei gegebener Ansatzgröße (Abschnitt 5.5.2) und 90% Umsatz, ΔU_{R_1}: -3.8 kJ. Die molare Reaktionsenergie (bezogen auf 1 mol Produkt) beträgt entsprechend $\Delta \mathrm{H}^{\mathrm{m}}_{\mathrm{R}_1} = \Delta \mathrm{U}^{\mathrm{m}}_{\mathrm{R}_1} + \Delta(\mathrm{pV}) = \Delta \mathrm{U}^{\mathrm{m}}_{\mathrm{R}_1} + \Delta \mathrm{n} \times \mathrm{RT} = \mathbf{-97.0\ kJ\ mol^{-1}}$. Hierbei wird zur Vereinfachung angenommen, dass sich das Gas ideal verhält und die allgemeine Gasgleichung ($pV = nRT$) Anwendung findet. Δn bezeichnet die Differenz der Stoffmengen der gasförmigen Reaktanden, hier also des 1,3-Butadiens. Bei 90% Umsatz beträgt Δn(Butadien): -14.9 mol pro Mol Produkt.

Für die Quenchreaktion ergibt sich nach analoger Überlegung $\Delta \mathrm{H}^{\mathrm{m}}_{\mathrm{R}_2} = \mathbf{-222.2\ kJ\ mol^{-1}}$.

Der experimentell erhaltene Wert für die Reaktionsenthalpie der Polymerisation von --97 kJ mol^{-1}zeigt mit dem theoretisch ermittelten Wert von -98.41 kJ mol^{-1} eine gute Übereinstimmung. Die vorliegenden thermodynamischen Daten werden daher als Grundlage zur Auslegung des Kühlsystems herangezogen, die in Abschnitt 2.3.4.5 beschrieben ist.

2.3.4 Konstruktionsplanung

Die Konstruktionsplanung der unterschiedlichen Verfahrensfließbilder wird mit *Microsoft Viso* durchgeführt. Alle erforderlichen Planungsdetails sind in verschiedenen RI-Fließschemata festgehalten. Die Bezeichnungen in den Plänen korrespondieren mit der Beschilderung an der Anlage. Die Gesamtanlage gliedert sich in drei Teilbereiche, die verschiedene Funktionen übernehmen. Ein Destillationsteil stellt entgastes und wasserfreies Lösungsmittel bereit, eine Reinigungsanlage entfernt Stabilisatoren und Wasser aus dem 1,3-Butadien und im Synthesesteil werden alle Chemikalien bereitgestellt und im Reaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung wird teils in den verschiedenen Anlagenteilen oder in externen Anlagen durchgeführt.

2.3.4.1 Allgemeines

Die Anlage ohne Reinigungsteil wird auf den Bauplätzen 46, 47 und 48 im Technikum des *ITMC* aufgestellt. Die Abmessungen sind ca. B: 7.5 m, H: 9.5 m und T: 2.5 m. Alle Komponenten werden in ein Gerüst aus 1¼“ Rohren aus verzinktem Stahl verbaut. Versteifungselemente zur Stabilisierung der Konstruktion sind aus ¾“ Rohr. Die folgende Abbildung 2-1 zeigt schematische die Einteilung des Gerüsts. Es werden sieben Felder (1-7) und vier Ebenen (I-IV) unterschieden. Im Folgenden werden die wichtigsten Einbauten den einzelnen Feldern zugeordnet.
Auf Ebene I befinden sich die Felder 1, 2 und 8. In Feld 1 ist der Destillationskessel BL-03, in Feld 2 der Reaktor RC-01 und in Feld 8 die Destillationsvorlage BL-02 untergebracht. Auf der Ebene II befinden sich die Felder 3 und 4. In Feld 3 ragt der Rückflusskühler W-08 des Destillationskessels BL-03. Außerdem ist diese Ebene begehbar. Von hier aus können das Ventil VC-01, sowie diverse Armaturen der Butadienreinigungsanlage bedient werden. In Feld 4 ist die Sammelvorlage BC-04 untergebracht. Außerdem ist ein bewegliches Haltegestell montiert, dass bei Montagearbeiten die Haube des Reaktors RC-01 aufnehmen kann. Aus diesem Grund sind Feld 4 und 6 ohne weitere Einbauten. Auf Ebene III finden sich die Felder 5 und 6. In Feld 5 sind die Chemikalienvorlagen BC-01, BC-02 und BC-03 montiert. Dieses Feld ist von der Empore des Technikums begehbar und mit Gitterrosten ausgelegt. So können alle Vorlagen einfach beschickt und bedient werden. In Feld 6 befindet sich ein mechanischer Flaschenzug mit einer Tragkraft von 2 t. Mit ihm lässt sich die Haube des Reaktors RC-01 zu Montagearbeiten an den Einbauten anheben und auf dem beweglichen Haltegestell in Ebene II ablegen. Auf Ebene IV gibt es das Feld 7. Hier sind die Lösungsmittelvorlage BL-01, die Vakuumpumpen PV-01, PV-02 und der Schutzgaspuffer BS-01 montiert. Diese Ebene ist mit Gitterrosten ausgelegt und über eine Leiter zugänglich.

Der Trocknungsteil ist auf Bauplatz 45 in Höhe der Ebenen II, III, IV gebaut. Der Zugang ist über die verschiedenen Ebenen der Reaktionsanlage möglich.

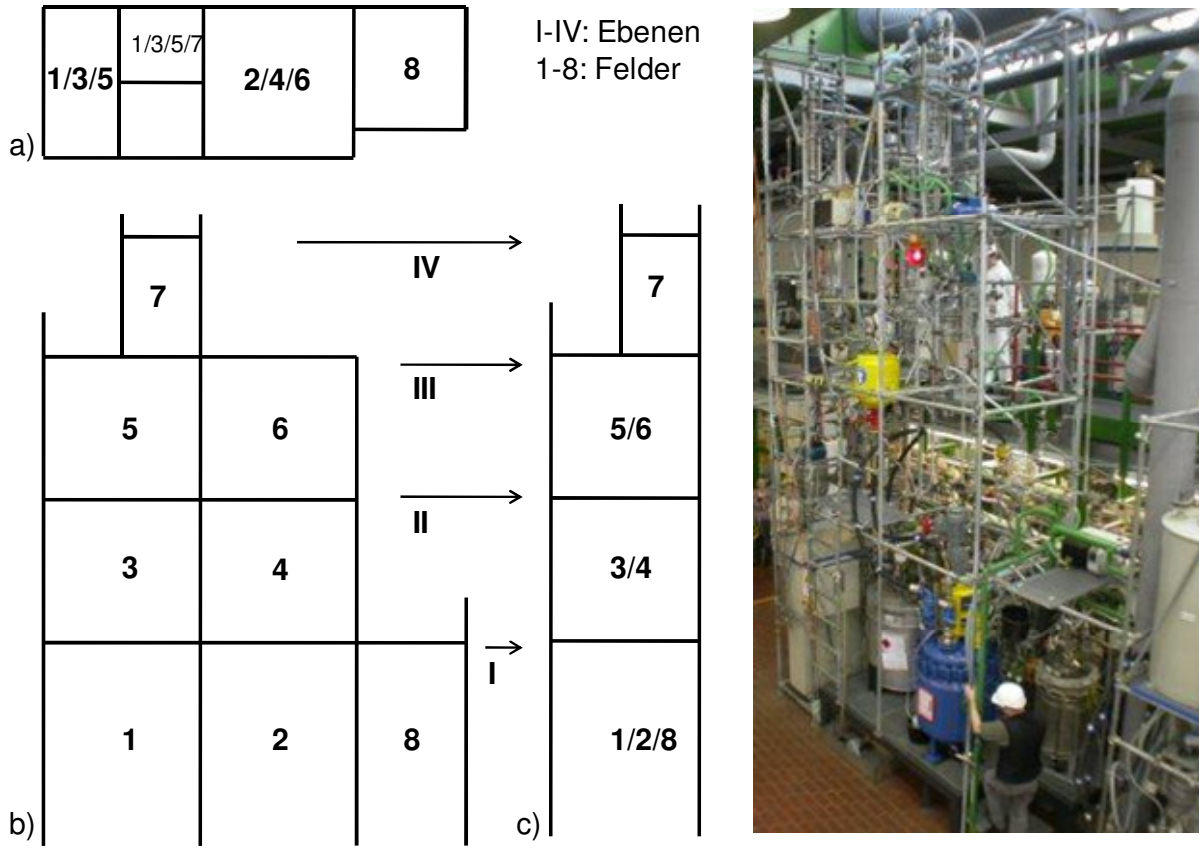


Abbildung 2-1 Gerüst Ansichten: a) von oben; b) von vorne; c) von der Seite; d) Foto

2.3.4.2 Destillationsteil

Der Destillationsteil verfügt über einen 300 L Edelstahlkessel (BL-03), in dem das Lösungsmittel destilliert werden kann. Vakuum und Argon stehen über verschiedene Anschlüsse zur Verfügung. Die Versorgung mit Kühlwasser ist von den anderen Anlagenteilen unabhängig und direkt an die Versorgungsleitung angeschlossen. Stickstoff wird über einen Verteiler in der Hauptanlage bezogen. Das Lösungsmittel Cyclohexan kann über einen Schlauch,

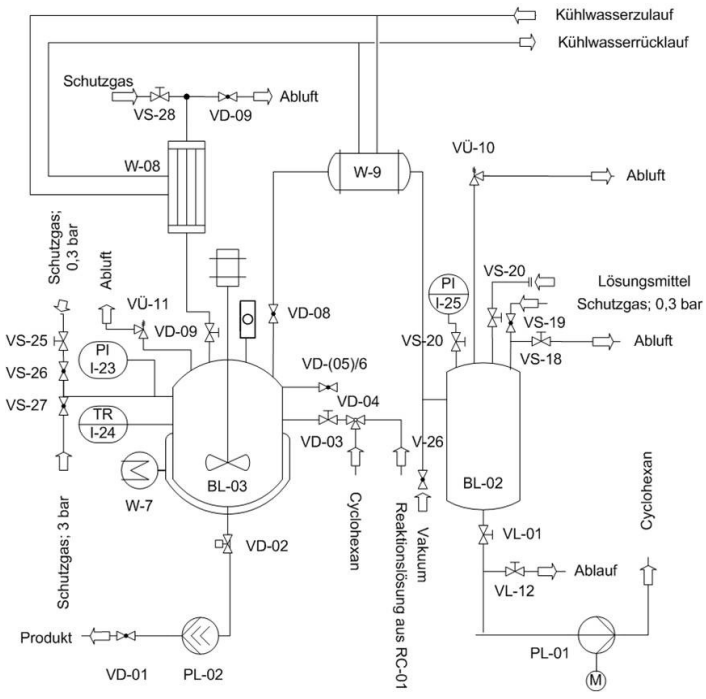


Abbildung 2-2 Fließschema Destillationsteil

der an Ventil VD-04 angeschlossen wird, direkt aus einem 200 L Fass in den Kessel (BL-03) gepumpt werden. Zur Trocknung erfolgt die Zugabe von *n*-Butyllithium über das Ventil VD-05/6. Bei Betrieb mit einem angeschlossen Rückflusskühler (W-08) kann unter Einperlen von Stickstoff restlicher Sauerstoff aus der Lösung verdrängt werden. Über eine Kondensationsbrücke (W-9) wird im Anschluss an die Trocknung das vorbereitete Lösungsmittel in eine Glasvorlage (BL-02) destilliert, von der aus der Reaktionsteil mit Lösungsmittel versorgt wird. Beheizt wird der Kessel mit Prozessdampf. Der Prozessdampf steht über eine Versorgungsleitung des Technikums mit einem maximalen Druck von derzeit etwa 4.7 bar bei ca. 150 °C Dampftemperatur zur Verfügung. Die Destillation wird unter Atmosphärendruck bei ca. 80 °C durchgeführt.

2.3.4.3 Reinigungsanlage für 1,3-Butadien

Das verwendete 1,3-Butadien enthält zur Stabilisierung 2,6 Di-Tert.-butyl-4-methylphenol BHT und hat einen Wassergehalt von bis zu 125 ppm. Vor allem der Inhibitor BHT muss vor der Reaktion entfernt werden. Dazu wird ein Anlagenteil entworfen und konstruiert, über den das 1,3-Butadien aufgearbeitet werden kann. Abbildung 2-3 zeigt das Fließbild dieses Anlagenteils.

Das Butadien liegt in einer Gasflasche des Lieferanten (BC-04) unter Druck verflüssigt vor. Die Flasche wird durch eine elektrische Heizung auf ca. 50 °C erwärmt um einen ausreichend hohen Dampfdruck zu erzeugen. Ohne diese zusätzliche Beheizung ist der Druckabfall über die Trocknungskolonnen so groß, dass der Prozessdauer zu lang ist.

Von der Vorratsflasche wird das 1,3-Butadien über einen manuellen Volumenstromregler durch zwei Säulen geleitet, die mit Aluminiumoxid gepackt sind. Die Körnung liegt bei 2 bis 3 mm. Vor den Säulen wird jeweils der Druck gemessen. Die Säulen werden absteigend gefahren, wodurch sich die Effizienz erhöht. Nach der zweiten Aluminiumoxidsäule ist eine Kurzsäule mit Molsieb nachgeschaltet, die vor allem Staubpartikel des Aluminiumoxids zurückhalten soll. In einem Rohrbündelwärmeübertrager wird das gasförmige Butadien bei 10 °C und 1 bar einkondensiert. Das flüssige Butadien sammelt sich bei 0.7 bar und 10 °C in der Glasvorlage BC-05. Das so aufbereitete Butadien kann über VT-11 entnommen und in eine Wägevorlage überführt werden.

Im Falle von kritischem Überdruck in der Glasanlage schaltet sich die elektrische Heizung selbsttätig ab und das Überströmventil I-58 baut den Überdruck durch Ablassen von Butadien ab. Damit eine Kontamination der Umgebungsluft vermieden wird, durchströmt das Abgas zwei mit Cyclohexan gefüllte und gekühlte Gaswaschflaschen. Nach mehreren Tests konnte sichergestellt werden, dass nach den Waschflaschen keine messbaren Konzentrationen an Butadien mehr austreten. Sollte durch Schwankungen der Umgebungstemperatur

Butadien bereits vor dem Rohrbündelkühler auskondensieren, so besteht die Möglichkeit alle Säulen mit Wärmeträgermedium zu beheizen. Dazu sind die Säulen als Doppelmantelrohre konzipiert. Die Versorgung der Anlage mit Stickstoff erfolgt über die Verteilung an der Reaktionsanlage. Die Kühlwasserversorgung ist direkt an den Kühlkreislauf angeschlossen und damit unabhängig von den anderen Anlagenteilen.

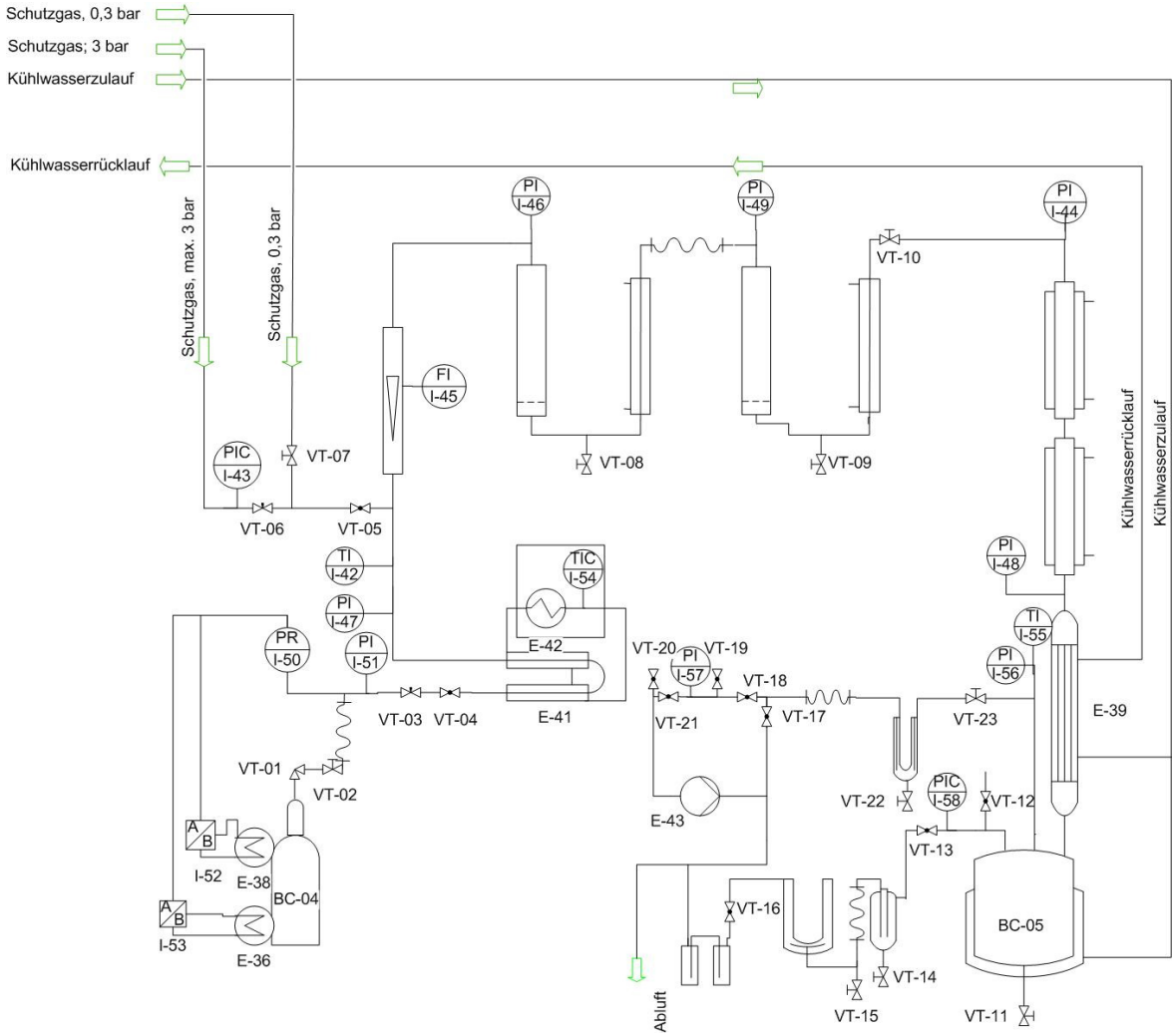


Abbildung 2-3 Fließschema Reinigungsanlage

2.3.4.4 Reaktionsteil

Der Reaktionsteil umfasst alle Vorlagebehälter für Chemikalien und Lösungsmittel, den Polymerisationsreaktor selbst und die Versorgungeinheiten für die Prozessmedien Pressluft, Stickstoff, Kühlwasser und Vakuum. Anlagentechnisch unterteilt er sich in einen Glasteil, einen Stahlteil und die Gasversorgung. Das Anlagenfließbild ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Die gesamte Anlage wird zentral mit Schutzgas, Kühlwasser, Pressluft und Abluftleitungen versorgt. Die Pressluftleitungen zur Steuerung der pneumatischen Ventile sind der Übersicht halber nicht im allgemeinen Fließschema eingezeichnet, sondern in einem gesonderten Fließschema dargestellt (siehe Anhang). Das Inertgas Stickstoff wird über die Hauptversor-

gungsleitung zunächst in einen Pufferbehälter BS-01 geleitet. Der Behälter hat ein Volumen von 27 L und einen maximalen Nennüberdruck von 7 bar. Mit der Versorgungsleitung, die bis zu 6 bar Druck liefert, können so ca. 150 L Stickstoff als Puffer gespeichert werden. Ausgehend von diesem Pufferbehälter werden alle Vorlagen und der Reaktor mit Stickstoff versorgt. Insbesondere bei der Begasung des evakuierten 320 L Reaktors RC-01 kann der Pufferbehälter den temporär hohen Stickstoffbedarf teilweise kompensieren. Während die Inertgasleitungen zu der Butadienvorlage BC-01 und dem Reaktor RC-01 ohne Druckreduktion direkt mit dem Pufferbehälter über das Ventil VS-14 verbunden sind, wird der Stickstoffdruck vor der Verbindung zu den Glasvorlagen auf 0.3 bar reduziert. Als weitere Absicherung der Glasanlagen sind alle Glasbehälter und die Gaszuleitung mit Überdruckventilen ausgestattet, die bei 0.4 bar Überdruck in die Abluft abblasen.

Damit die Vorlagen gespült werden können, besteht die Möglichkeit in der Vorlage BL-01 bis zu 50 L Lösungsmittel zwischen zu speichern. Diese Vorlage kann direkt aus dem Destillationsteil über die Kreiselpumpe PL-01 aus BL-02 gefüllt werden. Der Reaktor RC-01 ist ebenfalls an diese Lösungsmittelsteigleitung angeschlossen. Er kann also direkt aus BL-02 oder indirekt über BL-01 mit Lösungsmittel beschickt werden.

Der Initiator *sec.*-Butyllithium, sowie das TMEDA werden direkt über entsprechende Öffnungen in die jeweiligen Vorlagen eingefüllt. Durch die Versorgung mit Schutzgas und einen an der Anlage angeschlossenen Schutzgasverteiler kann normale Schlenktechnik angewandt und so auch luftempfindliche und gefährliche Chemikalien an der Anlage gehandhabt werden.

Das 1,3-Butadien wird aus der Reinigungsanlage in eine mobile Stahlvorlage überführt und ausgewogen. Mit einem elektrischen Flaschenzug kann diese Vorlage auf Höhe des Behälters BC-01 gehoben und über eine flexible Edelstahlkapillare mit diesem verbunden werden. Durch vorhandene Schutzgasanschlüsse kann das 1,3-Butadien aus der Wägevorlage direkt mit Stickstoff in den vorgekühlten Kessel BC-01 gepresst werden, ohne dass 1,3-Butadien freigesetzt wird. Damit das 1,3-Butadien später möglichst zügig und vollständig in den Reaktor überführt wird, ist der Behälter BC-01 mit Schutzgas unter ca. 2.5 bar Überdruck zu setzen.

Durch eine entsprechende Betriebsanweisung wird sichergestellt, dass alle Behälter auch bei Ein- und Umfüllvorgängen unter Schutzgasatmosphäre bleiben und keine Chemikalien unbeabsichtigt austreten, bzw. vorzeitig in den Reaktor gelangen.

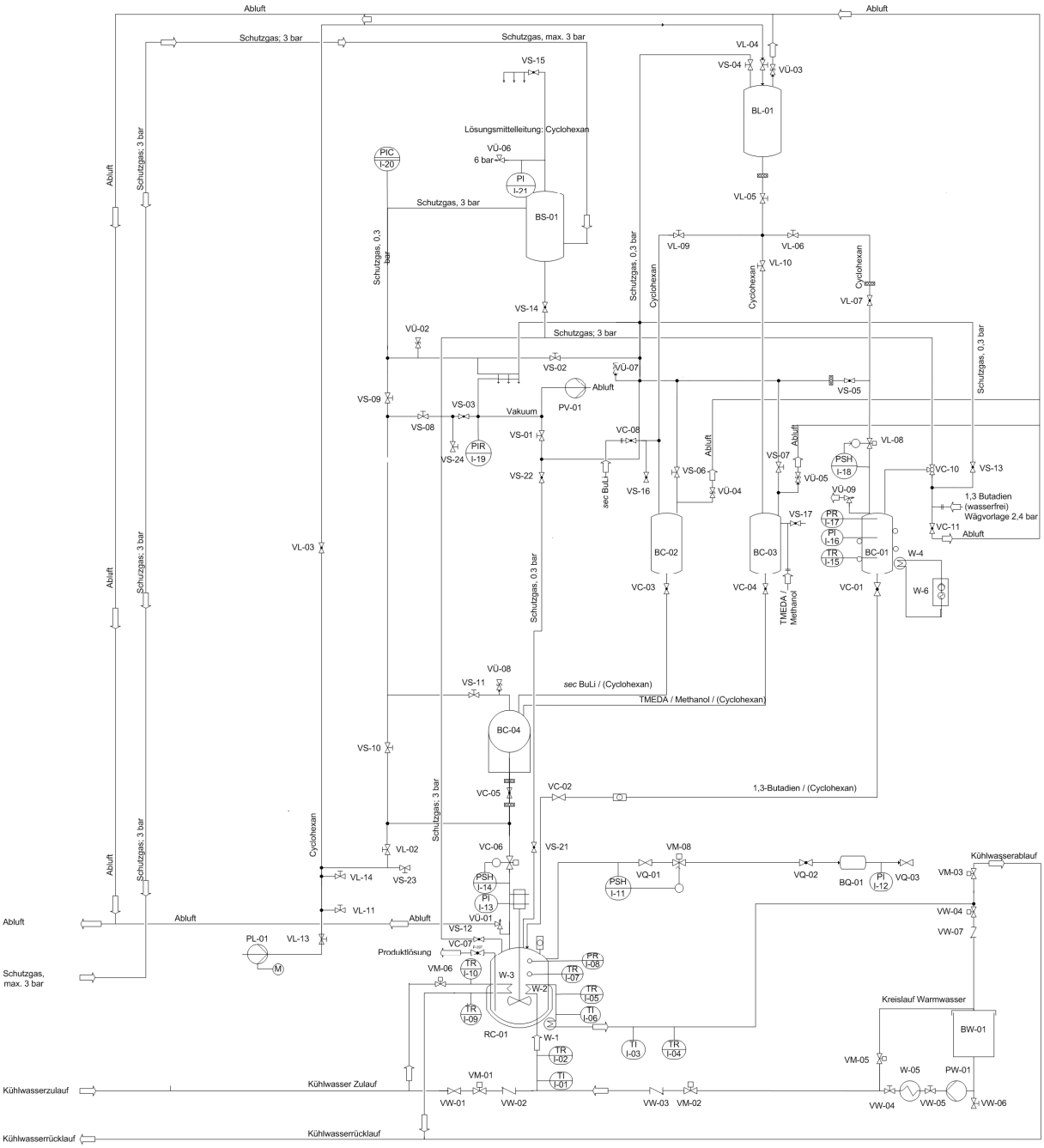


Abbildung 2-4 Fließschema des Reaktionsteils

2.3.4.5 Wärmeübertragung im Reaktor RC-01

Die freiwerdende Reaktionsenergie muss über verschiedene Wärmeübertrager aus dem Reaktor abgeführt werden, damit Betriebssicherheit und Produktqualität gewährleistet sind. Neben dem Reaktordoppelmantel sind zwei zusätzliche Wärmeübertrager im Reaktor verbaut. Die Kühlleistung $\dot{Q}$ eines Tauschers ergibt sich allgemein aus Formel 2-7 über den Wärmedurchgangskoeffizienten k_w, die mittlere Temperaturdifferenz ΔT_m und die Austauschfläche A.

Formel 2-7 Allgemeine Formel zur Ermittlung der Kühlleistung eines Wärmeübertragers

Die Berechnung der einzelnen Parameter ist im Anhang aufgeführt. Die Flächen der Tauscher lassen sich näherungsweise durch Annahme einfacher geometrische Körper (zylindrische Rohre) ermitteln. Auf Basis dieser Vereinfachung ergeben sich nach den Berechnungen im Anhang die in Tabelle 2-6 gelisteten Kühlflächen.[32]

Tabelle 2-6 Flächen der Wärmeübertrager

Tauscher	Beschreibung	Kühlfläche / m^2
W_1	Reaktordoppelmantel	1.35
W_2	Kühlschlangen (ges.)	1.19
$W_{2.1}$	6 á 10 mm a.D.	0.39
$W_{2.2}$	9 á 12 mm a.D.	0.70
W_3	Kühlwendel	0.38

Die gelisteten Wärmetauscher sind in Abbildung 2-5 gezeigt. Der Tauscher W_1 ist der Reaktordoppelmantel, der über zwei DN 40 Flanschanschlüsse an den Temperierkreislauf angeschlossen werden kann. Die Wärmeüberträger W_2 und W_3 im rechten Teil der Abbildung sind anhand eigener Konstruktionszeichnungen in der institutseigenen Werkstatt aus V4A Edelstahl gefertigt. Wie aus Tabelle 2-6 ersichtlich unterteilt sich Tauscher W_2 in einen oberen Teil mit dünneren und einen unteren Teil mit dickeren Kühlschlangen. Dadurch soll eine gleichmäßigeres Durchströmen und bessere Kühlung des Reaktors bei niedrigen Füllständen gewährleistet sein.

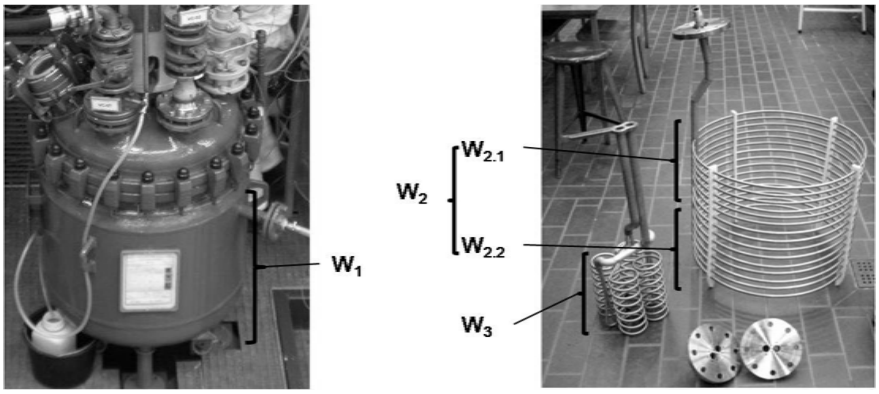


Abbildung 2-5 Wärmetauscher der Polymerisationsanlage, W_2 und W_3 sind im Inneren des Reaktors verbaut

Unter der Annahme einer mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz ΔT_m: 24.7 K (siehe mathematischer Anhang) und der Füllung des Reaktor zu 75% (ca. 175 L) werden die Kühlleistungen der einzelnen Wärmeübertrager berechnet. Die Wärmedurchgangskoeffizienten

werden für W_1 der Literatur entnommen und für W_2 und W_3 berechnet (siehe mathematischer Anhang). Die Resultate sind in Tabelle 2-7 aufgeführt.

Tabelle 2-7 Berechnete Kühlleistung der Wärmeübertrager

Tauscher	ΔT_m / K	k_w / W m^{-2} K^{-1}	$\dot{Q}$ / kW
W_1	27.4	300	11.1
$W_{2.1}$	21.9	1881	16.2
$W_{2.2}$	21.9	1736	26.9
W_3	24.7	1736	19.3

Der Vergleich der Kühlleistung der Wärmeübertrager mit der zu erwartenden Wärmetönung der Reaktion R_2 (11.1 kW) zeigt, dass der Doppelmantel W_1 alleine zumindest beim Quenchen der Reaktion die Energie gerade eben ausreichend abführen kann. Durch die zusätzlichen Wärmeübertrager W_2 und W_3 kann jedoch nicht nur die erforderliche Kühlleistung abgedeckt, sondern auch ausreichende Reservekapazität für eventuelle Notfälle bereitgestellt werden. Bei normalem Betrieb werden die Wärmeübertrager W_1 und W_2 zur Beheizung verwendet und Tauscher W_3 zur Gegenkühlung eingesetzt. So lässt sich eine ausgewogene Temperierung des Kessels auf Reaktionstemperatur ohne große Temperaturschwankungen gewährleisten. Die Regelgenauigkeit beträgt 0.5 °C. Nur bei Temperatursprüngen von 1 °C über Sollwert werden auch die Tauscher W_1 und W_2 auf Kühlung geschaltet.

Konzeption der Temperierung von RC-01

Die Oligomerisierung soll bei 40 °C durchgeführt werden. Zur Temperierung in einem großen Kessel wird üblicherweise Prozessdampf verwendet. In diesem System ist Dampf jedoch völlig ungeeignet, da die Solltemperatur mit 40 °C für eine gute Regelung im Dampfbetrieb zu niedrig liegt. Dazu wäre unter Annahme eine ΔT: 20 °C entsprechend der Sattdampftafel eine Entspannung des Dampfs auf 0.2 bar Absolut notwendig. Mit dem vorhandenen Versorgungssystem lässt sich dieser Betriebsparameter nicht einstellen. Ein weiterer Aspekt ist, dass Prozessdämpfe nicht ohne weiteres in einer Schaltung mit Kühlwasser eingesetzt werden kann. Daher wird der Reaktor mit Warmwasser temperiert, dass über einen speziellen Kreislauf bereitgestellt und im Bereich von 40 °C bis max. 80 °C regelbar ist. Das Konzept des Temperierkreislaufs ist in Abbildung 2-6 als Fließschema dargestellt.

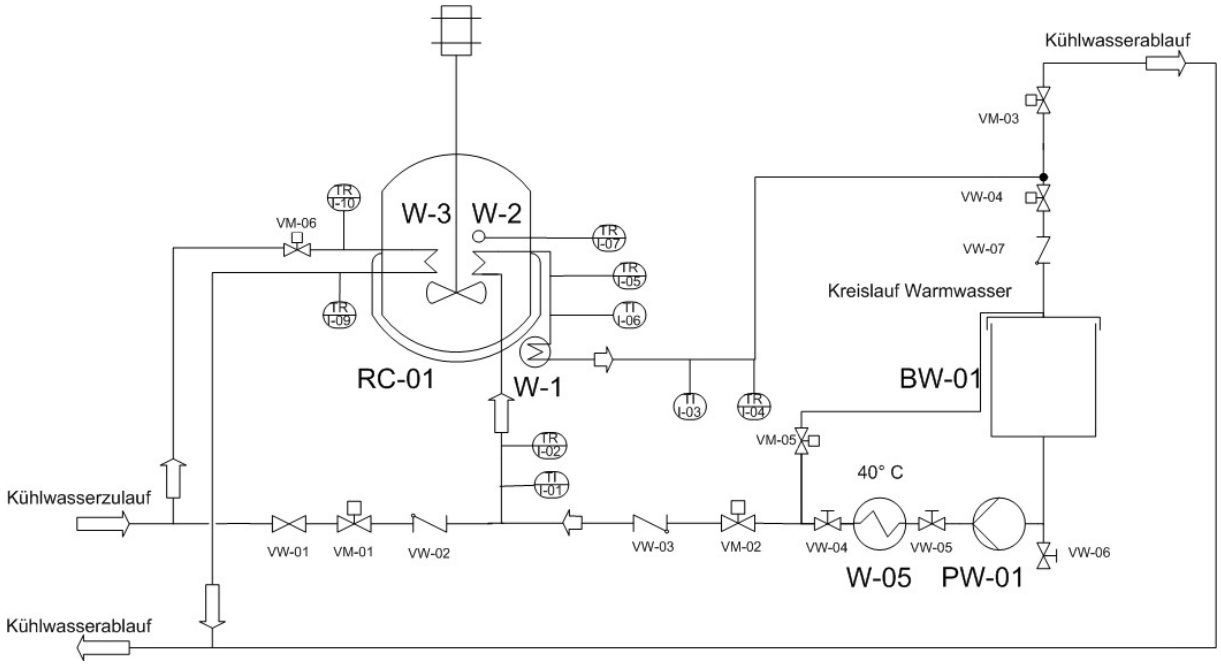


Abbildung 2-6 Fließschema des Heiz- / Kühlkreislaufs

Die Schaltung der einzelnen Magnetventile ist aus Tabelle 2-8 ersichtlich. Die Steuerung der Ventile erfolgt mittelbar über den Prozeßleitrechner durch ein *Compact Field Point* System. Die Steuerung wird auf die Reaktorinnentemperatur geregelt, die an der Messstelle I-07 erfasst wird. Die Temperaturanzeigen in den Temperierkreisläufen dienen nur der Kontrolle. Das Warmwasser wird durch den Wärmeübertrager W-05 erzeugt, der fest auf 60 °C Vorlauftemperatur eingestellt ist. Es dauert ca. 4 h bis der Vorratsbehälter BW-01 eine konstante Temperatur von ca. 55 °C erreicht hat. BW-01 dient als Pufferbehälter für Warmwasser. Im normalen Betrieb sind die Ventile VM-01, VM-03 und VM-05 im Temperierkreislauf geschlossen und die Ventile VM-02 und VM-04 offen. Das Warmwasser wird in diesem Zustand durch die Umwälzpumpe PW-01 durch die beiden Wärmeübertrager W_1 und W_2 gepumpt. An den Magnetventilen liegt Spannung an. Zur Gegenkühlung wird rechnergesteuert das Ventil VM-06 geöffnet, wenn eine positive Temperaturdifferenz von 0.5 °C im Vergleich zum Sollwert registriert wird. Bei unterschreiten dieser Grenze wird das Ventil durch Anlegen von Spannung wieder geschlossen. Bei positiver Abweichung des Istwertes vom Sollwert > 1 °C oder im „NOT-Aus“ Zustand werden alle Ventile automatisch stromlos geschaltet. Dann ergeben sich die Schaltzustände aus Tabelle 2-8. Alle Wärmeübertrager werden dann mit Kühlwasser angeströmt. In diesem Zustand liegt die maximale Kühlleistung von ca. 73.5 kW an. Das Warmwasser wird in einem

Tabelle 2-8 Schaltzustände der Magnetventile im Heiz-/ Kühlkreislauf des Reaktor RC-01

Ventil	Schaltung
VM-01	Stromlos offen (NO)
VM-02	Stromlos geschlossen (NC)
VM-03	Stromlos offen (NO)
VM-04	Stromlos geschlossen (NC)
VM-05	Stromlos offen (NO)
VM-06	Stromlos offen (NO)

Kurzschlusskreislauf hinter der Heizung W-05 direkt wieder in den Vorratsbehälter BW-01 gefördert.

2.3.4.6 Anlagensteuerung

Die Temperierung, sowie wichtige Ventile und kritische Parameter werden über eine computerbasierte Anlagensteuerung kontrolliert. Alle elektronisch erfassten Signale und gesteuerten Ventile werden zentral über ein *Compact-Fieldpoint* System kontrolliert. Die Programmierung erfolgt mit *LabView*. Auf einem Prozeßleitrechner sind graphisch in ein vereinfachtes Verfahrensfließbild die Anzeigen der wichtigsten Anlagenparameter, sowie Schaltflächen zur Bedienung einzelner Ventile oder Ventilgruppen eingebunden. In Abbildung 2-7 ist die graphische Benutzeroberfläche zur Visualisierung und Einstellung der wichtigsten Parameter gezeigt. Über Registerkarten können einzelne Parameter gesondert angezeigt werden. Auch der komplette Temperierkreislauf lässt sich somit Steuern und Überwachen. In das Fließschema sind die Schaltzustände der Ventile über Leuchtanzeigen eingebettet (Abbildung 2-8). Die Magnetventile sind allerdings nicht einzeln schaltbar, sondern werden in Abhängigkeit von den eingegebenen Parametern automatisch in Gruppen geschaltet. Die pneumatisch betriebenen Kugelhähne VC-06, VL-08 und das Magnetventil VM-08 lasen sich ebenfalls über den Rechner steuern. Neben der manuellen Kontrolle können auch Parameter hinterlegt werden unter denen das Steuerungssystem selbstständig Ventile öffnet oder schließt. Dies ist Bestandteil des Sicherheitskonzepts.

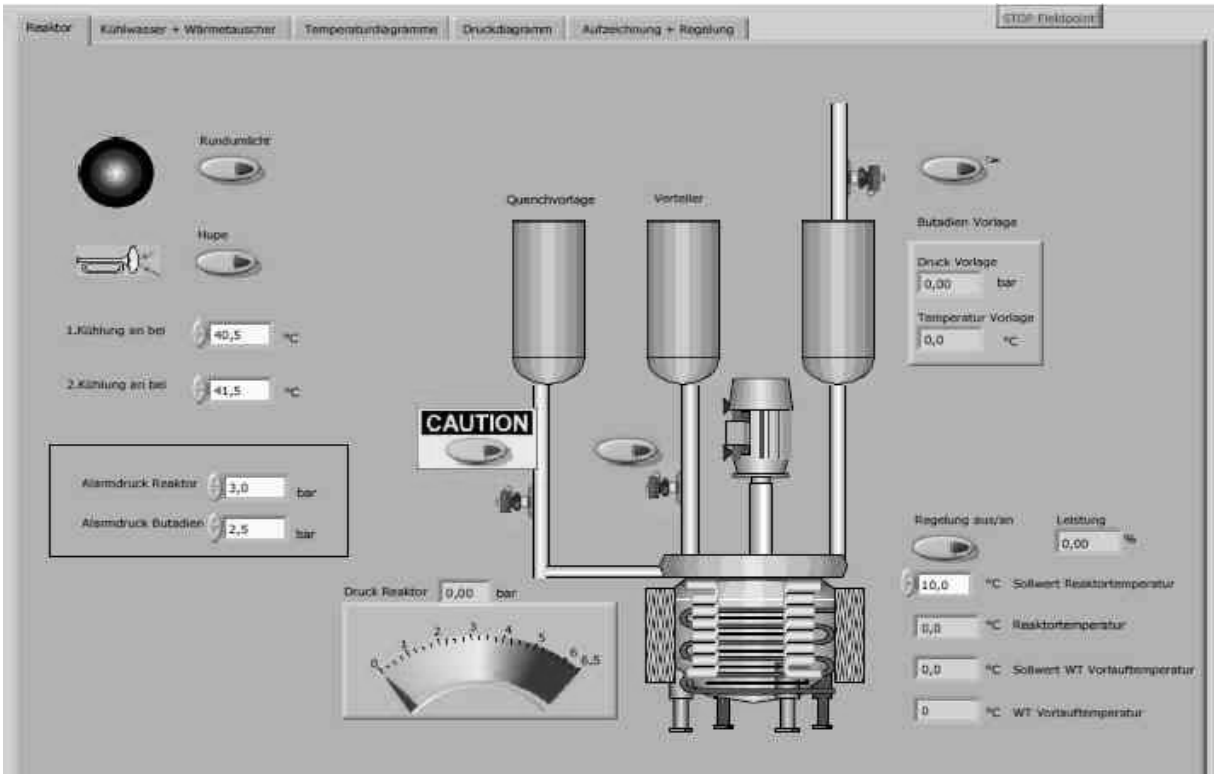


Abbildung 2-7 Bildschirmansicht der Software zur Anlagensteuerung

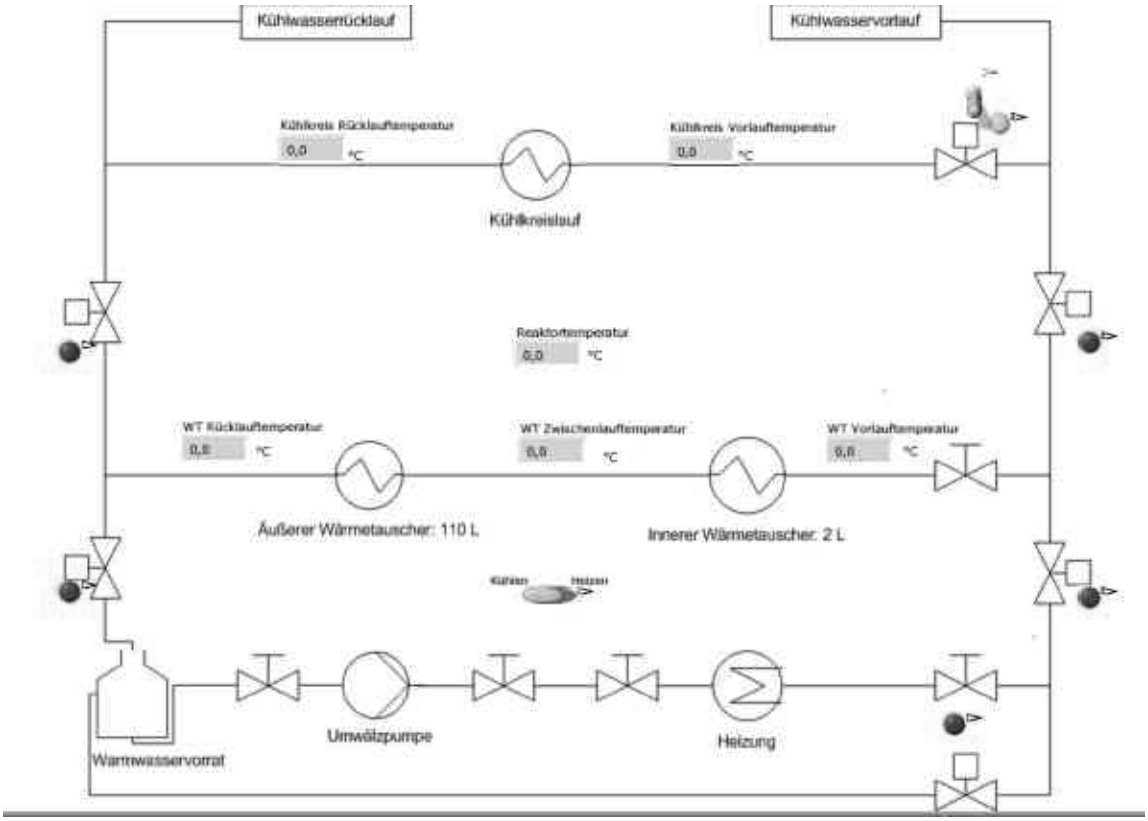


Abbildung 2-8 Bildschirmansicht der Software zur Steuerung und Überwachung des Temperierkreislaufs.

2.4 Anlagensicherheitskonzept

Einer der wichtigsten Ansprüche an die Pilotanlage ist die Betriebssicherheit für Mensch und Umwelt. Ein speziell auf die Anlage abgestimmtes Sicherheitskonzept soll diesem Anspruch Rechnung tragen. Es beeinflusst nicht nur die Planung und Konstruktion, sondern fließt auch in den Betrieb ein. Damit sinnvolle Maßnahmen ergriffen werden können, wird zunächst eine Gefährdungsbeurteilung durchgeführt.

§ 2 des Kölschen Grundgesetzes: „Et hätt noch immer jot jejange“

2.4.1 Gefährdungsbeurteilung

2.4.1.1 Brandgefahr

Alle in der Anlage eingesetzten Chemikalien sind als entzündlich, leicht-, oder hochentzündliche eingestuft (Einstufung und Explosionsgrenzen sind in Tabelle 2-9 gelistet). Dämpfe des

Lösungsmittels, sowie des Butadiens können mit der Luft leicht explosionsfähige Gemische bilden.

Tabelle 2-9 Explosionsgrenzen und Brandgefahr durch verwendete Chemikalien

Stoff	Gefahrensymbol	Explosionsgrenzen / Vol.-% in Luft
1,3-Butadien[1)]	F^+, T	1.4 – 16.3
sec. Butyllithium[1)]	F, C, N, Xn	
Cyclohexan[1)]	F, Xn, N	1.2 – 8.3
TMEDA	F, C	
Methanol[1)]	F, T	

[1)] Angaben gemäß Sicherheitsdatenblatt

Da das Technikum kein explosionsgeschützter Bereich ist, kann Funkenbildung insbesondere durch elektrische Geräte nicht ausgeschlossen werden. Eine besonders hohe Brandgefahr stellt das metallorganische Reagenz *sec.*-Butyllithium dar. Es reagiert an feuchter Luft unter Selbstentzündung, die explosionsartig verlaufen kann.

2.4.1.2 Gefahr durch Druck- und Vakuumbetrieb

Die gesamte Anlage ist an ein Vakuum- und Schutzgassystem angeschlossen. Dadurch besteht vor allem durch schadhafte Anlagenteile die Gefahr von Behälterzerknall bzw. Implosion. Auch unsachgemäße Bedienung kann dazu führen, dass Anlagenteile mit einem Druck oberhalb ihres zulässigen Nenndrucks beaufschlagt werden.
Der gesamte Glasbauteil ist bis auf Überdrücke von 1 bar ausgelegt. Der Stahlbauteil ist bis 6 bar ausgelegt und getestet, aber aus rechtlichen Gründen in zwei Druckstufen differenziert. Der Reaktor RC-01 hat einen max. Betriebsdruck von 6 bar, die Butadienvorlage BC-01, sowie der Destillationskessel BC-03 einen max. Betriebsüberdruck von 3 bar.

2.4.1.3 Gefahr durch Emission gesundheitsgefährdender Stoffe

In der Anlage werden verschiedene Chemikalien eingesetzt, die teilweise erhebliches gesundheitsschädliches Potential aufweisen. Die wichtigsten Kennzahlen und Grenzwerte für die verwendeten Chemikalien, sowie die maximal an der Anlage eingesetzten Mengen sind in Tabelle 2-10 zusammengestellt.

Tabelle 2-10 Grenzwerte gemäß Arbeitsschutzrecht und eingesetzte Mengen an der Anlage

Stoff	Gefahren-symbol	MAK / ppm	TRK / ppm	TRGS 900 / mg m^{-3}	Menge
1,3-Butadien[1)]	F^+, T	-	5	34	2.5 – 5.0 kg
sec. Butyllithium[1)]	F, C, N, Xn	-	-	700	2.0 - 7.0 L
Cyclohexan[1)]	F, Xn, N	-	-	700	150 L
TMEDA	F, C	-	-	-	10-30 mL
Methanol[1)]	F, T	200	-	270	200 mL

[1)] Spitzenbegrenzung 4-fach in 15 min

Das 1,3-Butadien hat das größte Gefährdungspotential. Es ist als krebserregend eingestuft und wird in der Anlage im Bereich von mehreren Kilogramm eingesetzt. Es ist zudem unter den Umgebungsbedingungen ein unter Druck verflüssigtes Gas, so dass im Falle eines Austritts der Stoff sich sehr schnell in der Umgebung verteilen kann. Das Cyclohexan stellt an dieser Anlage die zweitgrößte Gesundheitsgefahr dar. Dies liegt vor allem an der großen Menge von ca. 150 L. Es wird in der gesamten Anlage und der Aufarbeitung als Lösungsmittel verwendet. Als organische Flüssigkeit mit einem relativ hohen Dampfdruck breitet es sich im Falle eines Austritts rasch in der näheren Umgebung der Anlage aus. Das *sec.* Butyllithium zeigt ein weit aus höheres Potential in der Brandgefährdung, die die zu erwartende Gesundheitsgefahr bei weitem überwiegt. Die übrigen Chemikalien werden nur in Kleinmengen eingesetzt.

2.4.1.4 Gefahr durch elektrischen Strom und elektrostatische Aufladung

In der gesamten Anlage sind zahlreiche elektrische Geräte integriert. Eine Gefahr besteht hierbei insbesondere durch beschädigte Isolierungen. Dies ist nicht auszuschließend, da alle Leitungen an den Gerüsten befestigt sind und sich unvermeidbar in der Nähe von heißen oder beweglichen Teilen befinden. Auch austretende Chemikalien können Isolierungen beschädigen. Weiterhin kann durch elektrostatische Aufladung in Verbindung mit Funkenschlag eine mögliche Zündquelle für leicht entzündliche Chemikalien geboten werden.

2.4.1.5 Sturzgefahr und schwebende Lasten

Die Anlage besteht aus mehreren Ebenen, die im Betrieb auch durch das Betriebspersonal begangen werden müssen. Durch eine Gesamthöhe von über 9 m besteht hierbei Sturzgefahr. Weiterhin müssen im Betrieb verschiedene Werkzeuge und Chemikalienvorlagen an die Anlage und auf verschiedene Ebenen gebracht werden. Dadurch besteht die Gefahr herabs-

türzender Teile. Insbesondere gilt dies für Montagearbeiten am Reaktor RC-01, wenn die Haube des Reaktors angehoben wird.

2.4.2 Konzeption für den sicheren Betrieb

Die anionische Polymerisation von 1,3-Butadien birgt im Pilotmaßstab eine Vielzahl von Gefahren, die in der Gefährdungsbeurteilung bereits diskutiert worden sind. Besonders bedenklich ist die Kombination einer großen Menge toxischer und zudem leicht entzündlicher Chemikalien, wie 1,3-Butadien und pyrophorem *sec.*-Butyllithium mit etwa 160 L Cyclohexan als brennbarem Lösungsmittel. Zur unbedingten Vermeidung von Personen- und Sachschaden ist eine ausführliche Sicherheitsbetrachtung aller Prozessschritte notwendig, die in ein Gesamtkonzept übergeht. Dieses soll einerseits ein Leitfaden zum sicheren Betrieb sein, andererseits auch den Störfall behandeln und durch geeignete Maßnahmen die schädlichen Auswirkungen in Grenzen hält.

2.4.2.1 Allgemeine Vorgaben

Beim Betrieb gelten die allgemeinen Sicherheitsrichtlinien des Technikums. Insbesondere darf diese Anlage nur von eingewiesenem und an der Anlage geschultem Personal bedient werden. Die aushängende Betriebsanweisung und die Betriebsanleitung sind zu beachten (siehe Anhang). Eine Signalleuchte informiert außerdem andere Mitarbeiter im Technikum über den Betrieb der Anlage.
Alle Leitungen und Behälter sind nach Vorgabe der DIN 2403 entsprechend der jeweiligen Medien gekennzeichnet. Die wasserführenden Leitungen sind gelbgrün (RAL 6018) und mit entsprechender Beschriftung versehen. Der Butadienbehälter, sowie butadienführende Leitungen sind rapsgelb (RAL 1021) markiert und kennzeichnen so brennbare Gase. Alle von brennbaren Flüssigkeiten durchströmten Leitungen und Behälter sind mit ockerbrauner Farbe (RAL 8001) markiert. Das betrifft vor allem die Lösungsmittelleitungen und -Behälter. Die Schutzgas- und Vakuumleitung sind dunkelgrau markiert und kennzeichnen so nichtbrennbare Gase. Auf den Leitungen wird neben der farblichen Markierung und der namentlichen Nennung des Stoffes auch die Flussrichtung angeben. Alle Vorlagen und Behälter sind zudem mit einem Steckbrief ausgestattet. Dieser gibt die wichtigsten Daten, wie Volumen, max. Nenndruck und den aktuellen Inhalt an.

2.4.2.2 Vermeidung von Brandgefahr

Zur Verringerung der Brandgefahr werden mehrere Maßnahmen getroffen. Die gesamte Anlage wird unter Stickstoff als Schutzgas betrieben. Dazu wird entsprechend der Betriebsanleitung die Anlage vor Inbetriebnahme durch mehrmaliges evakuieren und Begasen mit Schutzgas gründlich gespült. Damit soll vermieden werden, dass die pyrophoren Reagenzien mit Luft und Wasser in Kontakt kommen oder sich in der Anlage explosionsfähige Gemische mit den anderen leicht entzündlichen Stoffen bilden können. Die Beschickung aller Vorlagen erfolgt nach Schlenktechnik im Schutzgasgegenstrom. So wird das Eindringen von Luft in die Anlage verhindert. Damit bei Glasbruch keine größeren Mengen an Chemikalien austreten können, lassen sich alle Anlagenteile und Behälter voneinander durch Ventile trennen. Zur Vermeidung einer Überhitzung des Reaktorinhalts wird das Heiz-/Kühlsystem auf Zwangskühlung ausgelegt. Bei Überschreiten einer voreingestellten Temperatur oder bei NOT Aus wird der Reaktor mit maximaler Leistung gekühlt (siehe Abschnitt 2.3.4.5).

2.4.2.3 Vermeidung der Gefahr von Behälterzerknall

Zur Gefahrenabwehr sind alle Behälter und gasführenden Leitungen mit Sicherheitsventilen ausgestattet. Diese münden direkt in einen Abluftkanal, ohne die Atmosphäre des Arbeitsplatzes zu kontaminieren. Für alle Glasbauteile ist die Absicherung auf 0.4 bar Überdruck (VÜ-03, 04, 05, 07, 08, 10), für den Butadienvorlagebehälter BC-01 und den Destillationskessel BL-03 auf 3 bar Überdruck (VÜ-09, VÜ-11) und für den Reaktor RC-01 auf 6 bar Überdruck (VÜ-01) festgelegt. Alle Überdruckventile sind TÜV geprüft und zertifiziert. Die Kessel RC-01 und BL-03 unterliegen ebenfalls der Prüfpflicht durch den TÜV. Zur unbeabsichtigten Beaufschlagung der Glasbauteile mit Druck aus den Stahlkesseln, sind an den Übergängen pneumatisch gesteuerte Kugelventile (VL-08 und VC-06) verbaut, die über Drucksensoren (I-18, I-14) gesteuert ab einem Überdruck von 0.4 bar schließen. Die Ventile sind stromlos geschlossen. Damit soll gewährleistet sein, dass auch bei Ausfall der elektrischen Energie, sowie bei NOT Aus Glas- und Stahlteil getrennt werden.

2.4.2.4 Vermeidung von Gesundheitsgefahr

Die Anlage befindet sich im Hallenbereich und das Betriebspersonal ist nicht wie im Labor durch einen Abzug und eine Scheibe vor den Chemikalien geschützt. Zur Vermeidung der Inkorporation von Chemikalien über die Atemwege werden Atemschutzmasken mit Filter an das Personal ausgegeben. Insbesondere bei Arbeiten mit Butadien werden diese Masken auch angelegt. Damit nicht nur die Personen an der Anlage, sondern auch andere Mitarbei-

ter geschützt werden, wird die Konzentration der Gefahrstoffe vor Ort durch ein Gasmessgerät überwacht. Sollten die Grenzwerte überschritten werden, können alle betroffenen Personen gewarnt werden und den Gefahrenbereich verlassen. Kleinere Emissionen bei Ein- und Umfüllvorgängen werden durch lokale Absaugungen entfernt. Die Überdruckventile sind direkt mit der Hallenabluft verbunden. Damit wird bei auftretendem Überdruck das Gas nicht in die Umgebungsatmosphäre abgeblasen. Zum Schutz des Personals während des Einfüllens von *sec.* Butyllithium besteht zudem die Pflicht einen Helm mit Gesichtsschutz und eine Schürze zu tragen.

2.4.2.5 Vermeidung der Gefahr einer unkontrollierbaren Reaktion

Bei Polymerisationsreaktionen und Einsatz von *sec.*-Butyllithium können innerhalb von kürzester Zeit große Wärmemengen freigesetzt werden. Die eingebauten Wärmeübertrager werden im Bedarfsfall computergesteuert mit Kühlwasser versorgt. Die zur Verfügung stehende Kühlleistung ist mit 73.5 kW etwa 7-mal so hoch wie die max. zu erwartende Wärmetönung der Reaktion von ca. 11 kW. Um die Reaktion notfalls abzubrechen, kann aus einer Quenchvorlage eine unter erhöhtem Druck stehende Lösung eines Polymerisationsinhibitors in Methanol direkt in den Reaktor RC-01 gepresst werden. Das Magnetventil (VM-8) dieser Vorlage zum Reaktor ist stromlos offen geschaltet und mit einem Druckschalter (I-11) verbunden. Es öffnet sich in drei Fällen:

a) Bei Erreichen des max. Betriebsdruck des Reaktors (durch I-11 gesteuert)
b) computergesteuert bei vorgegebener Abbruchbedingung
c) bei Stromausfall und Ausfall der Pressluft

2.4.2.6 Konzept bei NOT-Aus oder Stromausfall

Der NOT-Aus Zustand kann über einen entsprechenden Taster am Schaltkasten aktiviert werden. Die Anlage wird daraufhin stromlos geschaltet und dadurch in einen Zustand wie bei einem Stromausfall versetzt. Ausnahme ist der Rührer von RC-01, der bei NOT-Aus weiter in Betrieb bleibt. Er ist im Bedarfsfalls durch einen FI-Schutz-, sowie einem Motorschutzschalter abgesichert. Die Ventile schalten dann gemäß Tabelle 2-11.

<u>Computersteuerung</u>

Die Computersteuerung ermöglicht es definierte Abbruchbedingungen vorzugeben, unter denen das Fieldpointsystem selbsttätig die Anlage gemäß NOT-Aus Schema in einen sicheren Zustand bringt, oder über die Bedienoberfläche manuell eine Auslösung zu erzwingen.

Stromausfall

Bei einem Stromausfall sind alle elektrischen Anlagen außer Betrieb. Das bedeutet, dass keine Steuerung und Überwachung der Anlage möglich ist und der Rührer ausfällt. Zur Abwehr der daraus resultierenden Gefahr die Anlage in einem kritischen Betriebszustand stillzulegen sind verschiedene Gegenmaßnahmen getroffen worden. Über die pneumatisch gesteuerten Kugelhähne (VL-08, VC-06) wird der Metallteil der Anlage vollständig vom Glasteil abgekoppelt. Der Inhalt der Quenchvorlage am Reaktor wird mit Überdruck in die Reaktionsmischung über VM-8 gepresst. Das Ventil VC-01 als Verbindung der Butadienvorlage zum Reaktor schließt ebenfalls. Alle Ventile zum Kühlkreislauf öffnen und die zum Heizkreislauf schließen sich. Zudem wird ein pneumatisch betriebenes akustisches Warnsignal aktiviert. Das Schaltschema aller gesteuerten Ventile ist in Tabelle 2-11 aufgelistet. Durch Öffnen von VM-12 wird das Signalhorn als Warneinrichtung aktiviert.

Tabelle 2-11 Schaltung aller Ventile bei NOT-Aus oder Stromausfall

Ventil	Funktion	Schaltung (stromlos)
VM-1	Zulauf Kaltwasser für Heizkreislauf	offen
VM-3	Ablauf Kaltwasser für Heizkreislauf	offen
VM-5	Umlauf für Heizung	offen
VM-12	Hupe	offen
VM-7	Zulauf Kaltwasser für Kühlkreislauf	offen
VM-8	Quenchvorlage	offen
VM-9	Entlüftung VC-6	offen
VM-11	Entlüftung VL-8	offen
VM-2	Zulauf Heißwasser für Heizkreislauf	geschlossen
VM-4	Ablauf Heißwasser für Heizkreislauf	geschlossen
VC-6	Kugelhahn zwischen RC-01 und Glasteil	geschlossen
VL-08	Kugelhahn zwischen BC-01 und Glasteil	geschlossen
VC-01	Kugelhahn zwischen BC-01 und RC-01	geschlossen

2.5 Betrieb der Pilotanlage zum Scale-up und Aufarbeitung von Butadienoligomeren

Insgesamt werden mit der Polymerisationsanlage vier verschiedene Chargen Butadienoligomer synthetisiert. Die hergestellten Produkte werden als Oligomer 1 bis Oligomer 4 bezeichnet. Sie unterscheiden sich in Struktur und Größe. Ihre Eigenschaften werden vor allem durch unterschiedliche Verhältnisse von Initiator zu Monomer gesteuert. Die allgemeine Struktur der Oligomere entspricht Abbildung 2-11 auf S. 43. Sie enthalten interne (1,4) und vinylische (1,2) Doppelbindungen.
Die Scaleup Versuche sollen insbesondere das Verhalten der Reaktion im größeren Maßstab zeigen. Hauptaufgaben sind dabei die Messung verschiedener Prozessparameter und die Qualitätsbestimmung der Substrate und Produkte. Die Anlagenparameter werden durchweg online aufgezeichnet. Die Analytik der Substrate, sowie der Produkte erfolgt offline. Die Erarbeitung der Aufarbeitungsprozeduren beginnt zunächst im Labormaßstab. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden dann auf den Pilotmaßstab übertragen und im Chargenbetrieb getestet. Am Ende werden verschiedene Aufarbeitungsprozeduren einander gegenübergestellt. Dabei sind nicht nur die erzielte Produktqualität und Ausbeute von Interesse. Wichtig sind auch Informationen über mögliche Verunreinigungen. Diese können beispielsweise in späteren Synthesestufen negative Einflüsse zeigen.

2.5.1 Herstellung der Oligomere in der Pilotanlage

Damit ein reibungsloser Ablauf der Arbeiten gewährleistet ist, wird eine Betriebsanweisung entwickelt, die durch ein Abfragesystem Schritt für Schritt vorgibt, welche Arbeiten in einer fest vorgegebenen Abfolge durchzuführen sind. Durch Abhaken der einzelnen Schritte wird sichergestellt, dass keine wichtigen Schritte übersehen und die Arbeit dokumentiert wird. Fehler durch menschliches Versagen sollen so minimiert werden und im Zweifelsfall über das Protokoll nachvollziehbar sein. Die aktuelle Fassung der Anweisung befindet sich im Anhang. Die Synthese wird mit jeweils vier Personen des Projektteams durchgeführt. Die Aufgabenteilung sieht vor, dass eine Person den Prozeßleitrechner besetzt, zwei Personen die Vorlagen beschicken und Ventile bedienen und ein Mitarbeiter die Leitung übernimmt und anhand der Betriebsanweisung die auszuführenden Arbeitsschritte vorgibt. Die Kommunikation an der Anlage erfolgt über Funkgeräte.
Die einzelnen Synthesen der Oligomere sind in Abschnitt 0 beschrieben. Sie teilen sich jeweils in drei Bereiche. Die Vorbereitung, in der alle Chemikalien aufbereitet und an der Anlage bereitgestellt werden. Dazu zählt das Destillieren des Lösungsmittels, die Trocknung des

1,3-Butadiens und die Beschickung der Vorlagen mit allen Chemikalien. In der Synthese werden alle Reaktanden gemäß Betriebsanweisung zur Reaktion gebracht und die Anlage entsprechend den Vorgaben gesteuert. In der Nachbereitung wird das Produkt aufgearbeitet, bis es die Qualitätsvorgaben erfüllt. Auch die Anlage muss entsprechend gereinigt und überprüft werden damit sie für den nächsten Betrieb bereit steht.

Der Arbeitsablauf des Betriebs der Pilotanlage wird im Folgenden näher beschrieben. Jedes Experiment beginnt mit einer theoretischen Planung, in der die zu synthetisierende Menge Produkt festgelegt wird. Anhand dieser Vorgabe werden die Mengen aller erforderlichen Einsatzstoffe berechnet. Diese Daten sind Grundlage für die Vorbereitung der Chemikalien. Entsprechend der Betriebsanweisung wird die gesamte Anlage vor Inbetriebnahme geprüft. Dazu zählen Druck-, Vakuum- und Sichtprüfungen. Auch alle Versorgungsmedien, wie Pressluft, Kühlwasser, Inertgas, Prozessdampf und Strom werden geprüft. Das stellt einen sicheren Betrieb und reproduzierbare Versuchsbedingungen sicher. In der vorbereiteten Anlage, die wasserfrei und mit Inertgas gefüllt ist, werden in den Destillationskessel BL-03 ca. 150 L Cyclohexan eingefüllt. Das Cyclohexan wird als Fassware in technischer Qualität bezogen. Der Wassergehalt wird vor und nach Destillation über Karl-Fischer Titration bestimmt. Er liegt durchweg nach der Destillation unter 15 ppm. Durch Beheizung mit Prozessdampf wird das Lösungsmittel unter Rückfluss für mindestens 30 min zum Sieden gebracht. Über eine Öffnung am Kessel wird eine rechnerisch ermittelte Menge 1.3 M *n*-Butyllithium zur Entfernung von Wasserspuren hinzugegeben. Das vorbereitete Cyclohexan wird dann über die Destillationsbrücke W-9 in die Vorlage BL-02 destilliert (Abbildung 2-2). Von dort aus kann es mit der Förderpumpe PL-01 auf die Vorlagen des Syntheseteils, sowie den Polymerisationsreaktor selbst verteilt werden. Über das Ventil VL-11 kann aus der Lösungsmittelsteigleitung eine kleine Probe des Cyclohexans zur Analyse des Wassergehalts entnommen werden. Etwa 2/3 des Lösungsmittels werden direkt in den Reaktor RC-01 gepumpt, der Rest wird in die Vorratsvorlage BL-01 gefördert. Der Reaktor wird über die Anlagensteuerung auf 40 °C temperiert. Dazu wird mit 60 °C warmem Wasser geheizt und bei Bedarf mit Kühlwasser gegengekühlt. Das System benötigt ca. 4 h um den Kessel und das eingefüllte Lösungsmittel auf Reaktionstemperatur zu bringen. Das TMEDA wird im Labor unter Schutzgas destilliert und die erforderliche Menge von maximal 50 mL unter Schutzgasgegenstrom mit einer Spritze in den Behälter BC-03 gegeben. Es wird mit ca. 1 L Cyclohexan aus der Solvensvorlage BL-01 verdünnt. Das *sec.*-Butyllithium wird als 1.4 M Lösung in Hexan eingesetzt. In Chargen von 1 L wird die erforderliche Menge an die Anlage gebracht. Sie liegt entsprechend den Ansätzen in Abschnitt 5.7.2 zwischen 0.5 L und 4.0 L. Eingefüllt wird der Initiator über eine Edelstahlkanüle durch die das *sec.*-Butyllithium mit leichtem Inertgasüberdruck in den Behälter BC-02 gefüllt wird. Der eingefüllte Initiator wird mit ca. 2 L Cyclohexan aus der Vorlage BL-01 verdünnt. Die Lösung ist leicht gelblich, aber klar.

Das Butadien muss zunächst in der Aufreinigungsanlage aufbereitet werden. Dazu wird die 1,3-Butadien Gasflasche BC-04 an das Ventil VT-02 der Reinigungsanlage angeschlossen (Abbildung 2-3). Die Gasflasche steht auf einer Waage. Über Differenzwägung kann die entnommene Menge Butadien bestimmt werden. Die Heizungen E-38 und E-36 werden über die Regler I-52 und I-53 auf 50 °C eingestellt. Das Butadien verdampft aus der Vorlage und strömt gasförmig jeweils absteigend über zwei mit Al_2O_3 gefüllte Säulen und abschließend durch eine Säule mit Molsieb 4A. Im Wärmetauscher E-39 wird das Butadien mit Kreislaufkühlwasser bei 10 °C in den gekühlten Behälter BC-05 einkondensiert. Über das Ventil VT-11 wird das aufgereinigte Butadien in eine Wägevorlage aus Edelstahl überführt. Es ist jetzt frei von Inhibitor. Nachdem über die erste Wägung grob die erforderliche Menge Butadien zur Aufreinigung abgemessen wird, ergibt die Messungen mit der Wägevorlage die genaue Einsatzmenge des Versuchs an. Daran werden ggf. die Mengen der anderen Einsatzstoffe TMEDA und *sec.*-Butyllithium angepasst. Aus dieser Vorlage kann es dann in den Behälter BC-01 in der Polymerisationsanlage eingefüllt werden. Dazu wird das mobile Wägebehältnis mit einem Seilzug auf Höhe von BC-01 gehoben und mit ca. 2.5 bar Inertgasüberdruck in den auf -20 °C temperierten Behälter BC-01 gepresst. So ist gewährleistet, dass von der Aufreinigung bis zur Reaktion keine Luft oder Wasser eingebracht werden können.
Temperaturen und Drücke werden über elektronische Sensoren erfasst und auf dem Prozessrechner angezeigt und ggf. aufgezeichnet. Die Bedienung der Ventile erfolgt bis zu diesem Schritt noch ausschließlich manuell.
Sobald alle Chemikalien in den Vorlagebehältern der Polymerisationsanlage sind und der Reaktor RC-01 auf Reaktionstemperatur ist, kann die Synthese beginnen. Durchschnittlich vergehen vom Beginn der Vorbereitungen bis zu diesem Zeitpunkt ca. 5 h. Als limitierender Faktor zeigt sich die Butadienaufreinigung. Die Lösungsmitteldestillation wird immer einen Tag vor der eigentlichen Synthese durchgeführt.
Entsprechend der Bedienungsanleitung wird zunächst das *sec.*-Butyllithium in den Reaktor gegeben. Dabei ist ein Temperatursprung im Reaktor zu beobachten. Die Höhe der Temperaturänderung hängt vom Wassergehalt des Lösungsmittels und Verunreinigungen des Reaktors ab. In diesem Zusammenhang konnte in Verbindung mit der Aufarbeitungsprozedur gezeigt werden, dass es nicht sinnvoll ist den Reaktor selbst für eine wässrige Aufarbeitung zu nutzen. Auch nach gründlicher Reinigung mit Isopropanol und Dichlormethan können nicht alle Wasserspuren beseitigt werden. In einer Synthese, die einer solchen wässrigen Aufarbeitung folgt, zeigt sich bei Zugabe des Butyllithiums ein Temperatursprung von 2 °C mit kontinuierlicher Wärmetönung über einen Zeitraum von ca. 30 min. Das Kühlsystem ist jedoch in der Lage die Temperaturspitze abzufangen und trotz Wärmetönung den Reaktor nach 7 min wieder auf konstante Reaktionstemperatur von 40 °C zu bringen.

Als zweites wird das TMEDA hinzugegeben. Auch hierbei ist ein Temperatursprung zu verzeichnen. Er liegt durchschnittlich bei etwa 0.5 °C. Hiernach wird 10 min gewartet. In dieser Zeit pendelt sich wieder die eingestellte Reaktionstemperatur ein und alle wichtigen Bauteile werden noch einmal kontrolliert. Vor allem muss sichergestellt werden, dass auch die manuellen Ventile zwischen Reaktor und Gasversorgung, bzw. Glasbauteil geschlossen sind. Nach der ersten Synthese zeigt sich hier eine potentielle Gefahrenquelle, da über eine Gaspendelleitung der Druck aus dem Reaktor auf den Glasbau übertragen werden konnte. Diese Gefahr wird durch Änderung der Betriebsanweisung beseitigt. Das Sicherheitskonzept im Ganzen erweist sich aber von Beginn an als sinnvoll und ausreichend. Simulierte Temperatursprünge belegen die ausreichende Auslegung des Kühlsystems. Zu keiner Zeit kann eine Reaktion des *sec.*-Butyllithiums in oder an der Anlage mit Wasserspuren beobachtet werden. Weiterhin ergeben Gasmessungen der Umgebungsluft und der Anlagenatmosphäre, dass außerhalb der Anlagenteile kein Butadien und innerhalb der Anlage kein Sauerstoff messbar ist. Die Nachweisgrenze für Butadien liegt bei 1 ppm, die für Sauerstoff bei 0.1 %.

Die Reaktion wird wie im Labormaßstab durch Zugabe des Butadiens gestartet. Im ersten Versuch wird dies noch durch manuelle Öffnung, danach durch pneumatische Steuerung des Ventils VC-01 durchgeführt. Der Rührer wird auf maximale Drehzahl von 400 U min^{-1} gestellt. Nach 4 min Reaktionszeit wird er auf 250 U min^{-1} herunter geregelt. Die beobachteten Druck- und Temperaturverläufe zeigen in der Tendenz Übereinstimmung mit den Daten aus Kalorimetrie und den Laborversuchen. Dennoch fallen beide im Maximum nur halb so groß aus. Das Einpendeln auf Reaktionstemperatur geschieht ebenfalls wesentlich schneller, als im Labormaßstab. Nach ca. 5 min ist die Temperatur wieder auf den eingestellten Wert von 40 °C geregelt. Das speziell ausgelegte Kühlsystem und der effiziente Impellerrührer sorgen für einen im Vergleich zum Laborversuch wesentlich besseren Wärmeaustausch. Abweichend zum Laborversuch wird zwar nach 4 h die Heizung abgeschaltet, aber für mindestens weitere 16 h gerührt. Anschließend werden über die Quenchvorlage BQ-01 das Abbruchreagenz Methanol und der Inhibitor BHT zugegeben. Der dabei beobachtete Temperatursprung ist nur halb so groß wie im Laborversuch. Damit ist die Synthese beendet. Restlicher Schutzgasüberdruck kann über das Ventil VÜ-01 abgelassen und dann das Mannloch am Reaktor geöffnet werden. Die Lösung ist meist klar und leicht gelblich. Butadiengeruch kann nicht mehr wahrgenommen werden.

An die Synthesen schließt sich die Entwicklung der Aufarbeitungsmethoden an. Durch ständige Aufzeichnung aller Prozessparameter, Versuchsergebnisse und Kontrolle der Produktqualität, wird nicht nur die Pilotanlage selbst, sondern auch die Arbeitsabläufe und die Aufarbeitungsmethoden optimiert. Die stete Analyse der Arbeiten verbessert die Anlagensicherheit, optimiert die Produktionsqualität und zeigt die effizientesten Aufarbeitungsmethoden auf. Es wird untersucht welche Verunreinigungen unter welchen Bedingungen auftreten und

ob, bzw. welche Art der Aufreinigung notwendig ist. Parameter zu identifizieren, die einen hohen Einfluss auf die Produktqualität haben ist von besonderem Interesse.
Deshalb kommt der Aufarbeitung der Rohprodukte eine große Bedeutung zu. Hierbei soll sich zeigen, welche Produktqualitäten mit unterschiedlichem Aufwand bereitgestellt werden können. Nur wenn die Butadienoligomere die geforderten Qualitätsmaßstäbe erfüllen sind sie für die nachfolgenden Reaktionen einsetzbar. Dies betrifft sowohl ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, als auch ihre Reinheit. Allgemein sollen die produzierten Oligomere eine möglichst geringe Polydispersität D aufweisen, fließfähig, farblos und frei von Verunreinigungen sein. Als Benchmark wird das von *Synthomer* kommerziell erhältliche PB-40 herangezogen. Dessen Eigenschaften sind in Tabelle 2-12 aufgezeigt.

Tabelle 2-12 Eigenschaften von PB-40 als Benchmark für Oligomersynthese

Mittlere Molmasse	Polydispersität D	$\eta_{30\,°C}$ / mPa s^{-1}	Farbe
2000	2.399	2000	leicht gelblich

2.5.2 Entwicklung und Untersuchung von Aufarbeitungsprozeduren zur Aufreinigung der Oligomere

An den verschiedenen Chargen der produzierten Oligomere wird eine allgemeine Aufarbeitungsprozedur entwickelt, die das Produkt von den verschiedensten Arten an Verunreinigungen befreit. Im Folgenden werden die grundsätzliche Herangehensweise und die dabei gefundenen Resultate für das jeweilige Oligomer vorgestellt. Einen Überblick der einzelnen Aufarbeitungsmethoden mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen ist in Tabelle 2-13 gegeben.

2.5.2.1 Aufarbeitungsmethode 1

Nach der Reaktion wird die Rohproduktlösung in Reaktor RC-01 mehrmals mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit einem Teil der organischen Phase über das Tauchrohr in eine Separationsvorlage überführt, wo beide Phasen getrennt werden. Die wässrige Phase wird nach pH-Messungen verworfen, die organische Phase in den Reaktor zurückgeführt. Bis das Waschwasser neutral reagiert, werden ca. 60 L Wasser verbraucht, die als Sondermüll entsorgt werden müssen. Nach Überführung der organischen Lösung in den Destillationskessel BL-03 wird das Lösungsmittel Cyclohexan bis auf verbleibende 70 L bei 80 °C abdestilliert. Die Lösung ist stark gelblich gefärbt. Am Rotationsverdampfer wird abschließend das Oligomer 1 durch Abdestillieren des restlichen Cyclohexans bei 50 °C und

1 mbar isoliert. Das Oligomer ist stark gelblich und niedrig viskos. Die Eigenschaften des Produkts sind in Tabelle 2-14 auf S. 41 aufgeführt.

2.5.2.2 Aufarbeitungsmethode 2

Die Rohproduktlösung wird direkt aus dem Reaktor RC-01 in den Destillationskessel BL-03 überführt. Dort werden ca. 100 L Cyclohexan bei 80 °C abdestilliert. Die Lösung ist annähernd farblos. Am Rotationsverdampfer wird dann das restliche Cyclohexan bei 50 °C und 1 mbar abdestilliert. Das Produkt ist leicht gelblich und hat eine honigartige Konsistenz mit den Eigenschaften entsprechend Tabelle 2-14 auf S. 41.

2.5.2.3 Aufarbeitungsmethode 3

Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung direkt portionsweise am Rotationsverdampfer destilliert. Das abdestillierte Cyclohexan wird für den nächsten Versuch aufgefangen und recyclisiert. Das bei 50 °C und 1 mbar verbleibende Oligomer ist farblos bei öliger Konsistenz. Die Eigenschaften sind Tabelle 2-14 auf S. 41 zu entnehmen.

2.5.2.4 Aufarbeitungsmethode 4

An Oligomer 4 werden verschiedene Methoden getestet. Die Synthese wird bei doppeltem Ansatz gefahren, wobei neben dem gewünschten Oligomer auch ein geringer Anteil Polymer entsteht. Nach Vorversuchen werden zunächst am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 1 mbar ca. 100 L Cyclohexan abdestilliert. Portionsweise wird die aufkonzentrierte Lösung über einen Filterkuchen aus Kieselgur von polymeren Verunreinigungen und Feststoffpartikeln befreit. Das Oligomer wird mit einer Mischung aus THF, Isopropanol und Methanol gewaschen und durch Fällung isoliert. Restliches Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt hat eine ölige Konsistenz und ist fast farblos. Nach Filtrieren und Waschen können noch 60% Ausbeute isoliert werden. Die Eigenschaften von Oligomer 4 sind neben denen der anderen Produkte in Tabelle 2-14 auf S. 41 aufgelistet.

2.5.2.5 Die Aufarbeitungsmethoden im Vergleich

Die Wahl der besten Aufarbeitungsmethode hängt stark von der Qualität des Rohprodukts ab. Kann auf eine Extraktion und Filtration verzichtet werden, so reicht eine einfache Destilla-

tion zur Aufarbeitung aus. Bei Verunreinigung mit Polymer muss das Produkt vorab durch Filtration gereinigt werden. Weitere Verunreinigungen können insbesondere durch Extraktion entfernt werden. Es zeigt sich aber durchweg, dass die Destillation bei moderaten Temperaturen und nicht im dampfbeheizten Kessel erfolgen sollte. Die Temperaturen an der Kesselwand liegen hier deutlich über der eingestellten Destillationstemperatur. Dadurch wird vor allem die Farbe des Oligomers negativ beeinflusst.

Tabelle 2-13 Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der einzelnen Aufarbeitungsmethoden

Methode	Vorteile	Nachteile
1	• Entfernung aller wasserlöslichen Verunreinigungen	• Hohes Aufkommen an Waschwasser • Kontamination des Reaktors RC-01 mit Wasser • Aufwendig • Thermische Beanspruchung des Oligomers im Destillationskessel
2	• Schnelle und einfache Methode	• Thermische Beanspruchung des Oligomers im Destillationskessel • Keine Entfernung von Verunreinigungen
3	• Schonende Destillation • Einfache Methode	• Keine Entfernung von Verunreinigungen • Aufwendige Destillation am Rotationsverdampfer
4	• Entfernung von wasserlöslichen und festen Verunreinigungen • Schonende Destillation	• Sehr arbeitsintensiv • Hohe Produktverluste

2.6 Produktcharakterisierung und Produktalterung

Alle hergestellten Oligomere werden durch NMR, GPC, Viskosimetrie und Densitometrie charakterisiert. Für die spätere Weiterverarbeitung sind die Viskosität und Polydispersität, sowie die mittleren Molmasse von großer Bedeutung. Aus chemischer Sicht spielt zudem die Lage der Doppelbindungen eine wichtige Rolle. Der 1,2- zu 1,4-Anteil wird über ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

2.6.1 Überblick der Produkteigenschaften

Die erzielten Produkteigenschaften sind abhängig von unterschiedlichen Versuchsparametern. Diese betreffen sowohl Vorbereitung, Reaktion als auch Aufreinigung der Produkte. Einen besonderen Einfluss haben Reaktions- und Aufarbeitungstemperatur und die Verhältnisse und Konzentrationen von Monomer und Initiator. Sind anfangs die Produkte noch gelblich, so können mit Oligomer 3 und Oligomer 4 zwei fast farblose Butadienoligomere bereitgestellt werden (Abbildung 2-9). Die Oligomere sind durchweg in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Polare Lösungsmittel sind weniger gut geeignet. In niederen Alkoholen, Aceton und Wasser sind sie unlöslich.

Abbildung 2-9 Butadienoligomere

Tabelle 2-14 Eigenschaften der frisch hergestellten Butadienoligomere; [1)] Herstellerangaben

	GPC			^{1}H-NMR	Viskosimetrie	Densitometrie
	M_n	M_w	D	1,2 zu 1,4-Anteil	$\eta_{30\,°C}$ / mPa s	$\rho_{20\,°C}$ / g mL^{-1}
PB-40	1675	4019	2.399	1 : 1.5[1)]	2000[1)]	0.92[1)]
Oligomer 1	634	681	1.074	1 : 2.6	1.82	0.887
Oligomer 2	10707	11385	1.063	1 : 1.08	48328	0.887
Oligomer 3	2376	2524	1.062	1 : 4	125	0.877
Oligomer 4	2288	2429	1.062	1 : 5.2	83.5	0.874

Vor allem die Polydispersität aller Oligomere ist mit Werten im Bereich von 1.062 bis 1.074 besonders gering. Die Viskositäten der Produkte korrespondieren gut mit den Molmassen, wobei Oligomer 2 für die weitere Verarbeitung ungeeignet ist. Im Vergleich zum Benchmarkoligomer PB-40 können die hergestellten Produkte, insbesondere Oligomer 3 und Oligomer 4 die vorgegebene Qualität in allen Belangen übertreffen. Die Verteilungsbreite ist deut-

lich enger und die Viskosität erheblich niedriger. Dies vereinfacht die Verarbeitung in weiteren Synthesestufen und führt zu homogeneren Endprodukten.
Da sich an die Synthese der Butadienoligomere noch weitere Veredelungsstufen anschließen, in denen die Produkte weiter funktionalisiert werden ist die Frage der Lagerfähigkeit der Oligomere ein wichtiger Aspekt. Dazu werden die Oligomere nach einjähriger Lagerung erneut charakterisiert. Die Untersuchung der Proben nach einem Jahr Lagerung deutet auf keine signifikante Veränderung der Oligomere hin. Die wichtigsten analytischen Daten zu den Oligomeren vor und nach der Alterung sind in Tabelle 2-15 aufgelistet.

Tabelle 2-15 Vergleich der Eigenschaften der frischen und gealterten Oligomere

Oligomer	GPC						Viskosimetrie	
	Frische Probe			Nach Alterung			Frische Probe	Nach Alterung
	M_n	M_w	D	M_n	M_w	D	$\eta_{30\,°C}$ / mPa s	$\eta_{30\,°C}$ / mPa s
1	634	681	1.074	427	480	1.12	1.82	2.73
2	10707	11385	1.063	11109	11758	1.058	48328	13600
3	2376	2524	1.062	2353	2554	1.085	125	137
4	2288	2429	1.062	1932	2095	1.084	83.5	85

Die resultierenden Schwankungen der einzelnen Werte liegen im Bereich der erwarteten Toleranzen. Einzig Oligomer 1 zeigt eine Tendenz zur Alterung. Sowohl Viskosität als auch Polydispersität steigen merklich. In Verbindung mit verbliebenen Verunreinigungen reagiert das Polymer langsam ab.
Alle Daten werden im Folgenden einzeln entsprechend der jeweiligen Analytik diskutiert.

2.6.2 NMR

Die Lage der Doppelbindungen wird über ^{1}H-NMR ermittelt. In der Synthese kann dies u.a. durch die Menge Initiator und die Temperatur beeinflusst werden. Da in der Polymerisation immer Produktgemische entstehen werden im NMR breite Peaks gemessen. Ein Beispielspektrum von Oligomer 3 ist in Abbildung 2-10 gezeigt.

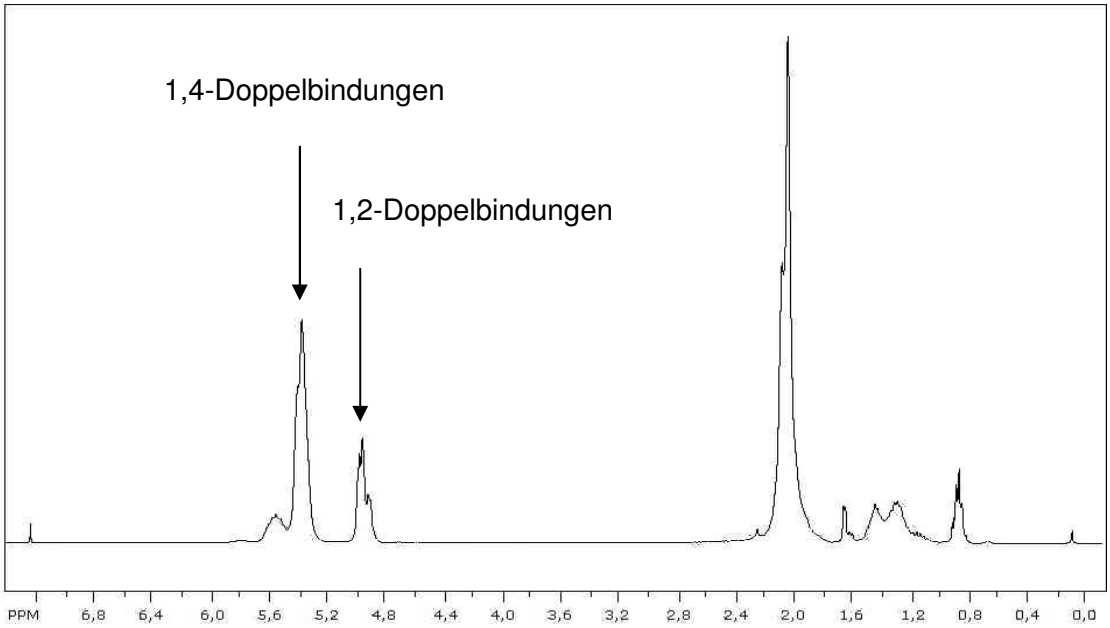


Abbildung 2-10 ^{1}H-NMR Spektrum von Oligomer 3, aufgenommen in $CDCl_3$ bei 300 MHz

Die Struktur der Oligomere ist schematisch in Abbildung 2-11 gezeigt. In unerwünschten Nebenreaktionen kann es auch teilweise zu Ringschlüssen und zur Bildung von aromatischen Systemen kommen. Diesen Verunreinigungen in der Polymerkette treten vor allem im kommerziellen Produkt PB-40 auf. In den Oligomeren, die nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren hergestellten werden, sind solche Verunreinigungen nicht zu beobachten.

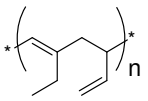


Abbildung 2-11 Ausschnitt der Butadienoligomere mit 2 Monomereinheiten und jeweils einer Doppelbindung in 1,2 und in 1,4 Position

Das Verhältnis von 1,2 zu 1,4 Anteil wird durch Integration der einzelnen Gruppen aus den NMR-Spektren und Division beider Integrale berechnet.

Tabelle 2-16 NMR Analytik der Butadienoligomere

	^{1}H-NMR 1,2 zu 1,4-Anteil
Oligomer 1	1 : 2.60
Oligomer 2	1 : 1.08
Oligomer 3	1 : 4.00
Oligomer 4	1 : 5.20

In Tabelle 2-16 sind alle Resultate aus den NMR Daten zusammengefasst. Die Daten zeigen sehr deutlich, wo die Stärken und Schwächen in der Synthese liegen. Die Verhältnisse von vinylischen zu internen Doppelbindungen schwanken stark. Auch bei Reproduktion eines

Versuchs, wie bei Oligomer 3 und 4 treten bei gleichem Zielprodukt größere Schwankungen in den Verhältnissen der Doppelbindungen auf. Der Unterschied zwischen beiden Ansätzen ist lediglich die Ansatzgröße. Da das Reaktionsvolumen konstant bleibt, erhöhen sich also die Monomer- und Initiatorkonzentration. Im Vergleich zu den anderen Oligomeren kristallisiert sich die Initiatorkonzentration als entscheidender Parameter heraus. Bei geringer Konzentration, wie bei Oligomer 2 liegen beide Doppelbindungen im Verhältnis von nahezu eins vor. Wird die Konzentration erhöht, was in steigendem Maße von Oligomer 2 zu Oligomer 1 über Oligomer 3 bis Oligomer 4 der Fall ist, steigt der Anteil der 1,4-Doppelbindungen. Der Einfluss der Konzentrationen auf die erzielte Molekülgröße wird über die folgenden Ergebnisse aus der GPC-Analytik diskutiert.

2.6.3 Gel Permeations Chromatographie

Durch die GPC-Analytik soll festgestellt werde, wie eng die Molmassenverteilung der einzelnen Oligomerchargen ist und wie sich die Konzentration von Monomer und Initiator auf Verteilung und Polymergröße auswirken. Damit lassen sich unter anderem Aussagen über die Homogenität der Produkte treffen. In der Synthese kann dies u.a. durch die Menge Initiator und die Temperatur beeinflusst werden. Die Analytik wird extern durchgeführt. Bedingt durch die Messtechnik verstehen sich daher das Zahlenmittel Mn und das Gewichtsmittel Mw hier nicht als absolute Werte.

Tabelle 2-17 GPC und NMR Analytik der Butadienoligomere

	GPC		
	M_n	M_w	D
Oligomer 1	634	681	1.074
Oligomer 2	10707	11385	1.063
Oligomer 3	2376	2524	1.062
Oligomer 4	2288	2429	1.062

In Tabelle 2-16 sind alle Resultate aus den GPC Messungen zusammengefasst. Oligomer 1 ist nur als Testsynthese ohne spezifische Vorgabe des Polymerisationsgrad geplant. Mit Molmassen im Bereich von 600, sind die Moleküle durchschnittlich aus zwölf Monomereinheiten aufgebaut. Bei so kleinen Oligomeren ist eine enge Verteilung, wie 1.074 nicht erstaunlich. Das zweite Produkt Oligomer 2 soll gezielt mit einer mittleren Molmasse von 5000 produziert werden. Aus den GPC Ergebnissen wird bestätigt, dass die mittlere Molmasse des Produkts in der gewünschten Größenordnung liegt. Nicht nur der gewünschte Polymeri-

sationsgrad von 100 Monomereinheiten wird erreicht, interessant ist, dass auch die Verteilung mit D = 1.063 sehr eng ist. Solch enge Verteilungen können auch im Labormaßstab nur schwer erreicht werden. Bei Oligomer 3 und 4 soll der Polymerisationsgrad bei 20 Monomereinheiten liegen. Das entspricht einer mittleren Molmasse 2000 und korrespondiert bei kleinen Abweichungen mit den Messdaten. Die Polydispersität D = 1.062 ist in beiden Produkten sehr gering.
Auch unter Variation von Monomer- und Initiatorkonzentration ist kein signifikanter Einfluss auf die Verteilungsbreite D festzustellen. Die mittlere Polymergröße ändert sich bei unterschiedlichen Konzentrationen ebenfalls nur unwesentlich. Dies ist insbesondere im Vergleich zwischen Oligomer 3 und Oligomer 4 zu erkennen. Beide Synthesen sind mit vergleichbarem Monomer zu Initiatorverhältnis, aber unterschiedlicher Konzentration durchgeführt worden. Ein signifikanter Einfluss zeigt sich lediglich in einer Veränderung der Lage der Doppelbindungen, wie in Abschnitt 2.6.2 diskutiert.

2.6.4 Viskosimetrie

Die Viskosität wird aus chemischer Sicht stark durch die Funktionalität, aber auch durch sterische Effekte beeinflusst. Unter sterischen Effekten sind der Verzweigungsgrad der Moleküle und deren Kettenlänge zu verstehen. Darüber hinaus spielen vor allem die Temperatur aber auch die Konzentration, bzw. enthaltene Lösungsmittel und Verunreinigungen eine entscheidende Rolle. Diese vielfältigen Einflüsse und die einfache Erfassbarkeit machen sie deshalb zu einem wichtigen Indikator in der Produktcharakterisierung. Bedeutsam ist sie aber auch in der Anwendungstechnik. Hochviskose Medien sind schlecht verarbeitbar.
In den folgenden Abbildungen sind die Viskositäten aller Oligomere in Anhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dabei sind in jedem Diagramm jeweils die Daten einer frischen Probe denen einer ein Jahr alten Probe gegenübergestellt. Die durch Alterungsprozesse auftretenden Veränderungen sollten die Viskosität merklich beeinflussen.

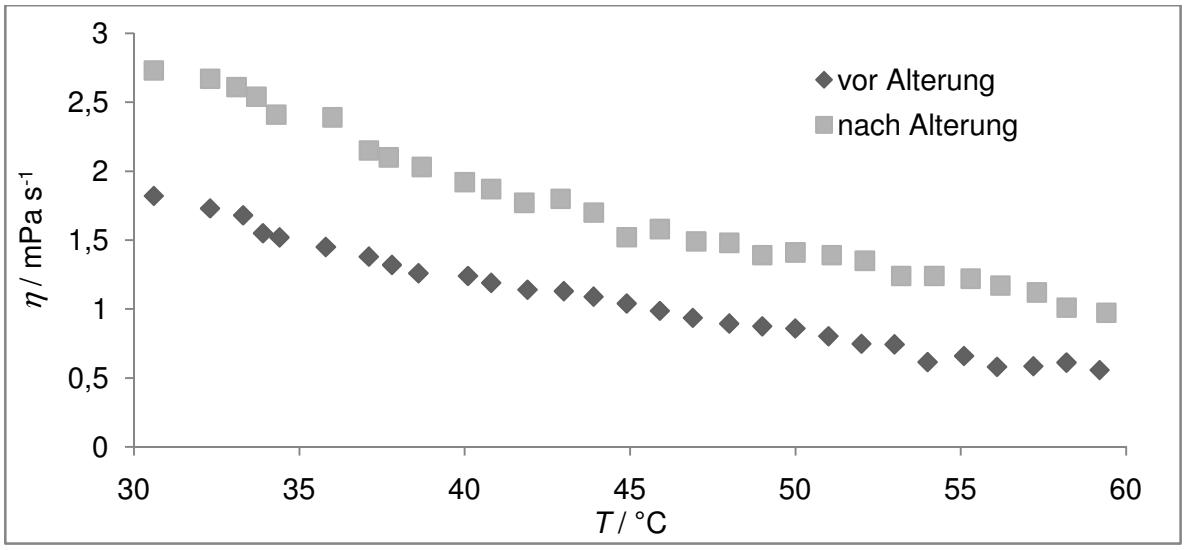


Abbildung 2-12 Viskosität von Oligomer 1 im Bereich von 30 bis 60 °C vor und nach Alterung

Oligomer 1 ist das erste hergestellte Produkt und mit 12 Monomereinheiten das kleinste der Oligomere. Die Viskosität liegt mit $\eta_{30\,°C}$: 1.82 mPa s^{-1} im Bereich von Wasser. Trotz Aufreinigung durch Extraktion mit Wasser ist das Oligomer aber noch stark verunreinigt und reagiert langsam unter Polymerisation der Ketten ab. Nach einem Jahr Alterung schlägt sich dies in einer Zunahme der Viskosität nieder.

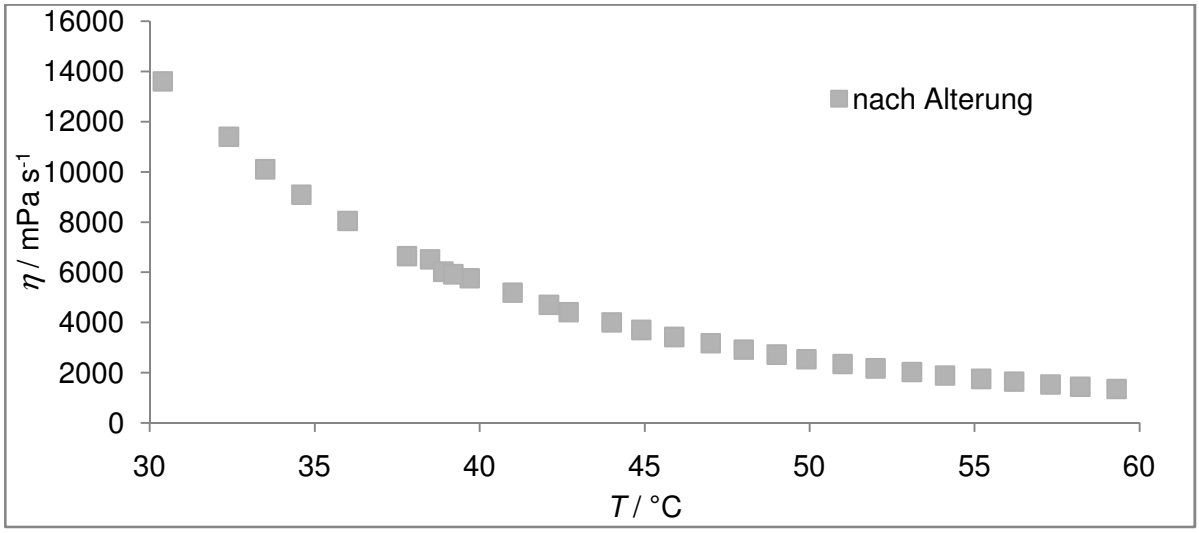


Abbildung 2-13 Viskosität von Oligomer 2 im Bereich von 30 bis 60 °C nach Alterung

Oligomer 2 ist mit 100 Monomereinheiten das Produkt mit der größten Kettenlänge, das im Rahmen dieser Arbeiten hergestellt wird. Bei einer Viskosität von $\eta_{30\,°C}$: 13600 mPa s^{-1} ist das Oligomer bei RT nur zähfließend. Selbst Erwärmen auf 60 °C senkt die Viskosität nur auf $\eta_{60\,°C}$: 1260 mPa s^{-1}. Damit ist es für anwendungstechnische Zwecke nur unter Verwendung von Lösungsmitteln geeignet. Aus messtechnischen Gründen liegt hier nur eine Probe nach Alterung vor. Rein augenscheinlich sind jedoch keine Veränderungen der Konsistenz beobachtbar.

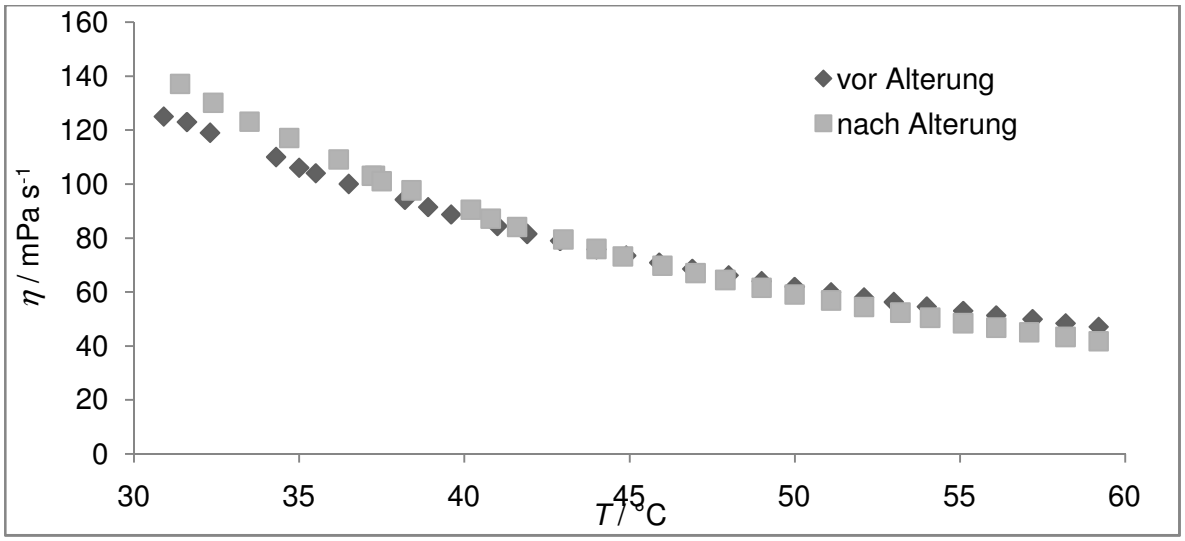


Abbildung 2-14 Viskosität von Oligomer 3 im Bereich von 30 bis 60 °C vor und nach Alterung

Das augenscheinlich sauberste Produkt Oligomer 3 hat eine mittlere Molmasse von 2300. Die Viskosität liegt mit $\eta_{30\,°C}$: 125 mPa s^{-1} im Bereich von Schmierstoffen. Auch nach einem Jahr Lagerung zeigt das Produkt keine signifikante Veränderung der Viskosität. Die auftretenden Schwankungen liegen im Bereich der zu erwartenden Toleranzen. Oligomer 3 ist damit hervorragend für die Verarbeitung in weiteren Synthesestufen geeignet.

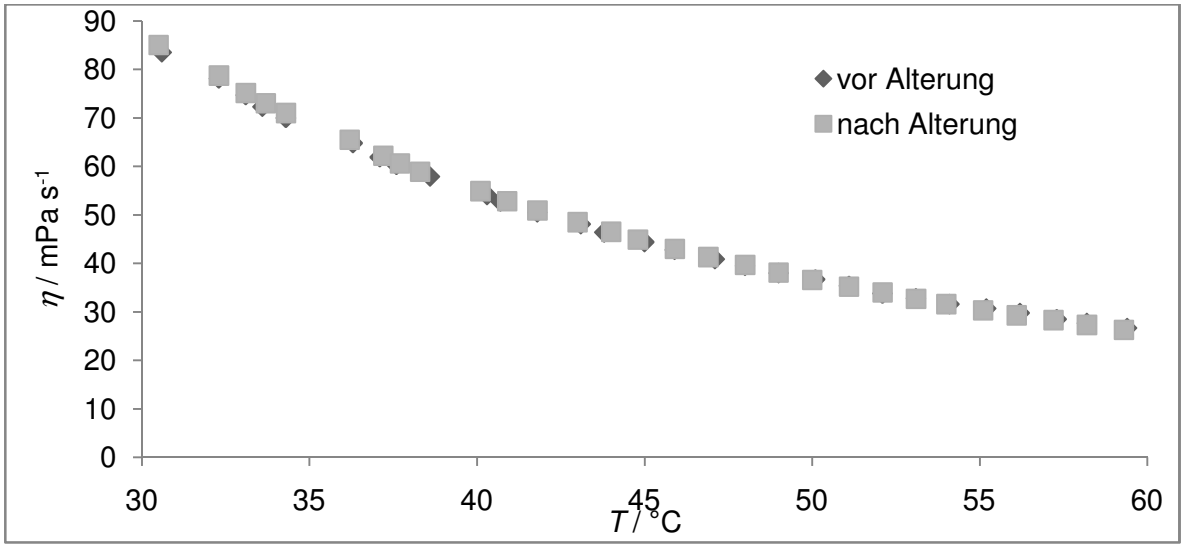


Abbildung 2-15 Viskosität von Oligomer 4 im Bereich von 30 bis 60 °C vor und nach Alterung

Der für Oligomer 4 geplante Ansatz sollte ein zu Oligomer 3 vergleichbares Produkt, bei vergrößertem Syntheseansatz liefern. Mit einer mittleren Molmasse von 2300 und einer Viskosität $\eta_{30\,°C}$: 83.5 mPa s^{-1} zeigen beide Produkte ähnliche Eigenschaften. Die Abweichungen im Bereich der Viskosität sind auf Spuren von Lösungsmittel zurückzuführen, die auch in kleinsten Mengen zu einem deutlichen Abfall der Viskosität führen. Der Vergleich der frischen Probe mit der Probe nach einem Jahr Alterung zeigt fast keine Veränderung.

Anhand der Messungen nach Alterung der Proben lassen sich Rückschlüsse auf die entwickelten Aufarbeitungsverfahren ziehen. Oligomer 1 verändert sich trotz Aufarbeitung erheblich. Die wässrige Aufarbeitung und anschließende Destillation ist damit nicht nur aufwendig, sondern führt auch nicht zu einem lagerfähigen Produkt. Die Syntheseprozedur und Aufarbeitung von Oligomer 4 liefert ein lagerfähiges Produkt. Auch nach einjähriger Lagerung sind anhand der Viskosimetrie keine nennenswerten Veränderungen festzustellen. Im Fall von Oligomer 3, wo die Synthese bereits ein sauberes Produkt ohne größere Mengen an Verunreinigung liefert genügt eine einfache Entfernung des Lösungsmittels und Zugabe des Inhibitors. Das Produkt ist ebenso wie Oligomer 4 lagerstabil.

2.7 Zusammenfassung

In den Arbeiten zum Upscaling der anionischen Oligomerisierung von 1,3-Butadien werden unterschiedliche Aspekte dieser Reaktion und ihrer Überführung in den technischen Maßstab untersucht. Die Entwicklungsarbeiten umfassen alle notwendigen Schritte von der Planung bis zur Synthese und Charakterisierung der Produkte. Aus den Untersuchungen werden wichtige Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf, die Wärmetönung und die Kontrolle der Produktparameter gewonnen.

Die Untersuchungen beginnen mit thermodynamischen Betrachtungen, die in die Planung und den Bau einer Pilotanlage zur Herstellung verschiedener Oligomere im Multikilogramm Maßstab einfließen. Es zeigt sich im Vergleich einer theoretischen Berechnung auf Basis experimenteller Daten der Gasphasenpolymerisation von Butadien mit experimentell bestimmten Werten der anionischen Lösungsmittelpolymerisation im Bombenkalorimeter, dass beide Wege Reaktionsenthalpien in der gleichen Größenordnung liefern. Damit kann eine Betrachtung der Wärmetönung auch auf rechnerischem Wege erfolgen. Beide, sowohl die einfachen thermodynamische Berechnungen als auch die Reaktionskalorimetrie, werden zudem von Beginn der Anlagenplanung an zur Abschätzung des Gefahrenpotentials der Reaktion und zur Auslegung der Wärmetauscher herangezogen. In Verbindung mit umfassenden Sicherheitsbetrachtungen werden in einer detaillierten Planungsphase alle Erkenntnisse in ein schlüssiges Anlagenkonzept umgesetzt. Dabei stehen Betriebssicherheit und Flexibilität der Anlage zur Untersuchung des Einfluss unterschiedlicher Versuchsparameter auf die Produktqualität gleichberechtigt nebeneinander.

Die konstruierte Anlage ist dreiteilig. In einem Reinigungsteil wird 1,3-Butadien aufbereitet und von Wasser und Inhibitor befreit. Die Destillationsanlage bereitet das benötigte Lösungsmittel vor und in der Pilotanlage wird die eigentliche Reaktion durchgeführt. Kern der Anlage ist ein emaillierter 320 L Rührkesselreaktor. Die gesamte Anlage kann mit Stickstoff

als Schutzgas betrieben werden. Ein Sicherheitskonzept umfasst sowohl bautechnische Maßnahmen als auch eine detailliert ausgearbeitete Betriebsanleitung. Über verschiedene Vorlagen und Ventile können variable Mengen aller Einsatzstoffe zugegeben werden. Auch Temperatur und Rührerdrehzahl sind grundsätzlich variabel.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme werden vier unterschiedliche Butadienoligomere in der Größenordnung von 2 bis 4 kg hergestellt. Proben der synthetisierten Oligomere sind in Abbildung 2-9 auf S. 41 zu sehen. Die Oligomere 1 und 2 sind noch gelblich gefärbt, Oligomer 3 ist farblos und Oligomer 4 fast farblos. Es zeigt sich dabei, dass bereits in der Synthese der notwendige Aufwand für die Aufarbeitung festgelegt wird. Höhere Konzentrationen, wie bei der Herstellung von Oligomer 4 führen zu einem Teil polymerer Verunreinigungen. Es kann weiterhin anhand von GPC und NMR Untersuchungen gezeigt werden, dass über das Monomer zu Initiatorverhältnis die mittlere Polymergröße gesteuert werden kann. Weiterhin nimmt bei steigender Initiatorkonzentration der Anteil von 1,4-Doppelbindungen zu. Einen Einfluss dieser Konzentration oder der Monomerkonzentration auf die Polydispersität D oder die mittlere Molmasse wird nicht beobachtet. Durch Vergleich der Viskositäten und der GPC Daten der Oligomere vor und nach einjähriger Alterung wird die Auswirkung der Aufarbeitungsmethoden auf die Lagerfähigkeit der Produkte verglichen. An Oligomer 1 erweist sich eine wässrige Aufarbeitung als nachteilig. Das Produkt hat sich durch die Lagerung stark verändert. Bei Oligomeren mit größerem Anteil an Verunreinigungen zeigt Aufarbeitungsmethode 4 gute Ergebnisse. Bei Oligomer 4 sind keine signifikanten Veränderungen nach einjähriger Lagerung festzustellen. Am Beispiel von Oligomer 3, das bereits nach der Synthese sehr sauber war wird deutlich, dass solche Oligomere auch ohne besondere Aufarbeitung lagerfähig sind. Neben der Betrachtung der Einflüsse unterschiedlicher Parameter und Aufarbeitungsrouten sollte die Produktqualitäten mit dem Benchmarkoligomer PB-40 verglichen werden. Da eine möglichst niedrige Polydispersität und Viskosität bei mittleren Molmassen von 1000 bis 2000 g mol^{-1} gefordert sind, ist es abschließend gelungen die Anforderungen zu erfüllen und die Qualität des Benchmarkoligomers PB-40 zu übertreffen. Die optimale Produktqualität wird durch den Ansatz von Synthese 3 erzielt. Auch ohne aufwendige Aufarbeitung erfüllt das Produkt alle Gütekriterien, wie niedrige Viskosität, Farblosigkeit, Polydispersität und mittlere Molmasse. Wenn durch höhere Konzentrationen die Auslastung der Anlage verbessert wird, steigt die Tendenz zur Bildung polymerer Nebenprodukte. Herabsetzen der Reaktionstemperatur oder eine kontrollierte Zudosierung von 1,3-Butadien sind Möglichkeiten, die auch bei höheren Konzentrationen zu guter Produktqualität führen könnten. Dies müsste in weiteren Versuchen untersucht werden.

3 Selektive Hydroformylierung höherer Olefine in überkritischem Kohlendioxid

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der selektiven Hydroformylierung höherer Olefine. Es ist in drei Unterkapitel geteilt. Der erste Teil gibt einen Literaturüberblick, darin wird für beide Abschnitte gleichermaßen relevant die Hydroformylierung und ihre industrielle Anwendung vorgestellt. Darauf folgt ein Abschnitt über *sc*CO_2, der die allgemeinen Stoffeigenschaften behandelt, aber auch Bezug zu Arbeiten auf dem Gebiet der Hydroformylierung in diesem Reaktionsmedium nimmt.
Im zweiten Teil wird die substratselektive Hydroformylierung von höheren α-Olefinen untersucht. Selektivitätskriterium ist die Kettenlänge der Substrate. Die Umsetzung soll an einem immobilisierten Katalysator in CO_2 als Reaktionsmedium erfolgen.
Der dritte Teil knüpft an die zuvor untersuchte Herstellung der Butadienoligomere an (siehe Abschnitt 2). Diese polyfunktionalen Oligoolefine sollen selektiv an der 1,2-Position hydroformyliert werden. Die Umsetzung soll ebenfalls unter Verwendung von CO_2 untersucht werden. Als Katalysatorsystem wird hierbei ein CO_2-löslicher Rhodiumkomplex eingesetzt, der bereits aus der Hydroformylierung von α-Olefinen in homogenen CO_2-Systemen bekannt ist. In diesem Zusammenhang soll der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter untersucht werden. Zudem soll erforscht werden, inwieweit der Katalysator nach der Reaktion aus dem Produkt mit CO_2 wieder abgetrennt werden kann.

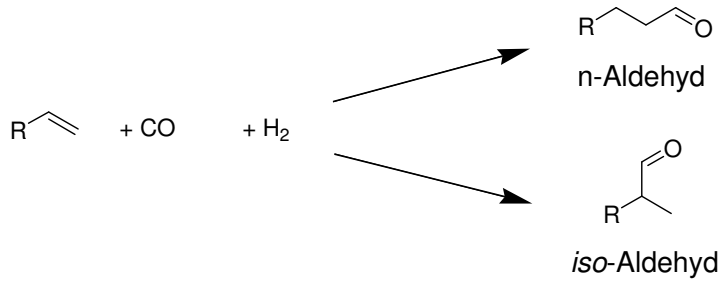
3.1 Hydroformylierung und *sc*CO_2 als Reaktionsmedium

3.1.1 Hydroformylierung

3.1.1.1 Industrielle Bedeutung

Die Hydroformylierung, auch unter dem Namen Oxosynthese bekannt, ist eine übergangsmetallkatalysierte Reaktion bei der CO und H_2 unter Kettenverlängerung an eine Kohlenstoffdoppelbindung addiert werden. Die Formylgruppe kann an beide Kohlenstoffatome der Doppelbindung addiert werden. Die Produkte sind lineare oder verzweigte Aldehyde (Schema 3-1). Je nach Reaktionsbedingungen und Katalysator können neben Aldehyden auch Alkohole entstehen.[35] Als Katalysatormetall werden vor allem Cobalt und Rhodium untersucht, Ruthenium- und Iridiumsysteme sind ebenfalls aktiv, haben jedoch keine prakti-

sche Bedeutung. Die ersten Entwicklungen basierten auf Cobaltkatalysatoren, rhodiumkatalysierte Systeme und Arbeiten mit weiteren Übergangsmetallen folgten später.[36]



Schema 3-1 Hydroformylierung von Olefinen

Die Entdeckung der Hydroformylierung geht auf *Otto Roelen* zurück, der sie bereits 1938 patentierte.[37] Schon vier Jahre darauf wurde im IG-Farben Werk Leuna Merseburg die erste Oxoanlage in Betrieb genommen.[38] Die weitere Entwicklung konnte allerdings erst Jahre nach der Entdeckung, durch kriegsbedingte Unterbrechungen fortgeführt werden. In der Literatur sind dabei gerade gegen Ende der vierziger Jahre bis Mitte der fünfziger Jahre hauptsächlich Patente als Referenzen verzeichnet. Erst ab Mitte der fünfziger Jahre setzt auch wieder die akademische Forschung ein. Bekannte Arbeiten aus dieser Zeit werden u.a. von *Natta* veröffentlicht.[39, 40] Einen Literaturüberblick aus den Zeiten der Anfänge der Hydroformylierung gibt *Schuster*.[41]

Die Entwicklung der anwendungstechnisch bedeutendsten Katalysatorsysteme wird in fünf Generationen eingeteilt (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1 Katalysatorentwicklung in der industriellen Anwendung[42]

Metallzentrum	Cobalt		Rhodium		
Ligand	-	PBu_3	-	TPP	TPPTS
Prozess	BASF	Shell	Ruhrchemie	LPO	Rhône Poulenc
Aktiver Komplex	$HCo(CO)_4$	$HCoL(CO)_3$	$HRh(CO)_4$	$HRhL_3CO$	$HRhL_3CO$
Prozesseinführung	1939	ca.1960	-	ca.1970	1984
Produkte	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
T_R[1)] / °C	150-180	160-200	100-140	60-120	110-130
p (CO/H_2) / bar	200-300	40-80	20-30	10-50	40-60
c(Metall) / %	0.1-1	0.5-1	-	0.01-0.1	0.001-1
n / iso	4	7.3[2)]	1	12	> 20
Aufarbeitung	verschieden	Druckdestillation	verschieden	Destillation	Phasentrennung

[1)] Reaktionstemperatur, [2)] Produkte sind hauptsächlich Alkohole

Die erste Generation arbeitet mit unmodifizierten Cobaltkomplexen in Form von Hydridocobalt-tetracarbonyl ($HCo(CO)_4$). Bis weit in die siebziger Jahre basierten alle industriell angewendeten Verfahren auf Cobaltsystemen. Dies ist vor allem auf den enormen Preisunterschied zwischen Cobalt und Rhodium zurückzuführen. Rhodium wird etwa 1600-mal teurer als Cobalt gehandelt. In der zweiten Generation konnte über die Einführung von Phosphanliganden die Selektivität zu linearen Produkten deutlich gesteigert werden. Allerdings sinkt bei den phosphanmodifizierten Katalysatoren die Aktivität der Systeme. Das Shell-System liefert unter Einsatz spezieller Phosphanliganden jedoch als einziges Verfahren direkt Alkohole als Produkte der Oxosynthese.

In der dritten Generation wurde Rhodium eingesetzt. Grundsteine für diese Systeme wurden Ende der sechziger Jahre durch die Arbeiten von *Wilkinson*[43-45] und *Pruett*[36, 46] gelegt. Die Aktivität von Rhodium ist etwa 1000-mal höher als bei vergleichbaren Cobaltsystemen. Außerdem ist die Selektivität zu linearen Aldehyden durch phosphanmodifizierte Rhodiumkomplexe in der vierten Generation deutlich gesteigert. Auch die Chemoselektivität erhöht sich wesentlich, so dass nahezu ausschließlich Aldehyde und keine Alkohole produziert werden. Die Hydrierung zu Alkanen und die Isomerisierung werden zudem stark zurückgedrängt. Gerade weil die Reaktion unter wesentlich milderen Bedingungen durchgeführt wird, ist diese Variante in der Industrie als **L**ow **P**ressure **O**xo (**LPO**) Process bekannt.[47] Die technische Einführung dieses Verfahrens erfolgt 1974 bei der *Union Carbide Corp.*[46, 48] und 1975 bei *Johnson Matthey & Co Ltd.*[49, 50]. Durch den homogen im Produkt gelösten Katalysator sind spezielle Verfahren zur Abtrennung notwendig. Bei kurzkettigen Olefinen können die Produkte nach dem UCC-Gas-Recycle-Process mit Synthesegas aus der Lösung ausgetrieben werden.[51] Die technisch bedingte Grenze liegt bei der Erzeugung von *n*-Hexanal. Aldehyde bis *n*-Nonanal lassen sich destillativ durch eine zusätzliche Trennstufe nach dem Celanese-Verfahren abtrennen.[52, 53] Thermische Belastung der Produkte und des Katalysators führt zur Zersetzung und Bildung von Dickölen.[54] Alternativ konnte die *Union Carbide Corp.* ein Verfahren auf Basis von Rhodiumphosphinkomplexen entwickeln, bei dem der Katalysator durch eine aufwendige und kostenintensive, vierstufige Extraktion zurückgewonnen wird. Dieses Verfahren ist zur Hydroformylierung von α-Olefinen im Bereich von C_8 bis C_{14} geeignet. Höhere Aldehyde ($>C_{15}$) werden daher zu über 90% durch cobaltphosphinkatalysierte Verfahren hergestellt.[55] Die dabei entstehen Alkohole sind thermisch deutlich stabiler als Aldehyde und lassen sich destillativ wesentlich einfacher abtrennen.

In der fünften Generation wird der Katalysatorkomplex durch metasulfonierte Triphenylphosphinliganden TPPTS in wasserlöslicher Form eingesetzt. Angewendet wird dieses System im Rhône-Poulenc Prozess. Das Verfahren verwendet ein Zweiphasensystem mit einer wässrigen Katalysatorphase und einer organischen Produktphase. Es wird vor allem in der Hydroformylierung von Propen zu *n*-Butyraldehyd eingesetzt. Das Propen wird in der wässrigen

Katalysatorphase mit Synthesegas am RhodiumTPPTS Komplex zum Aldehyd umgesetzt. Der entstehende Butyraldehyd scheidet sich als organische Phase auf der wässrigen Katalysatorphase ab und kann kontinuierlich aus dem System entfernt werden. Das Rhodiumleaching liegt in diesem Verfahren unter 0.3 ppm.[56] In Kombination mit einer im Vergleich zu Cobaltsystemen wesentlich höheren Aktivität und Regio-, sowie Chemoselektivität ist das System trotz teuren Rhodiums wirtschaftlich.[57] Das Verfahren ist aber auf die Hydroformylierung kurzkettiger Olefine, wie Propen und Buten beschränkt, da die Wasserlöslichkeit der Olefine mit zunehmender Kettenlänge stark abnimmt.

Die Hydroformylierung ist nach der Ziegler-Natta Polymerisation von Ethen und Propen mit einer Weltjahresproduktion von über 9 Mio. t Oxoprodukten die wichtigste homogene, übergangsmetallkatalysierte Reaktion.[57] Die bedeutendsten Produktionsanlagen werden in den USA, Deutschland und Japan betrieben.[58] Das wichtigste Produkt ist *n*-Butanal, das durch Hydroformylierung von Propen hergestellt wird. Neben der Hydrierung zu Butanol wird es vor allem durch Aldolisierung zu 2-Ethyl-hexanol umgewandelt und dieser anschließen mit Phthalsäure verestert. Das dadurch hergestellte Dioctylphthalat (DOP) wird als Weichmacher für PVC verwendet. Darüber hinaus sind Aldehyde auch wichtige Zwischenprodukte für weitere Schlüsselschritte in der chemischen Industrie. Von ihnen können unterschiedliche Verbindungsklassen abgeleitet werden (Abbildung 3-1).[57] Die Folgeprodukte werden als Weichmacher, aber auch im Bereich Lösungsmittel, Detergentien und im Feinchemikalienbereich eingesetzt. Sie lassen sich leicht zu Alkoholen reduzieren.

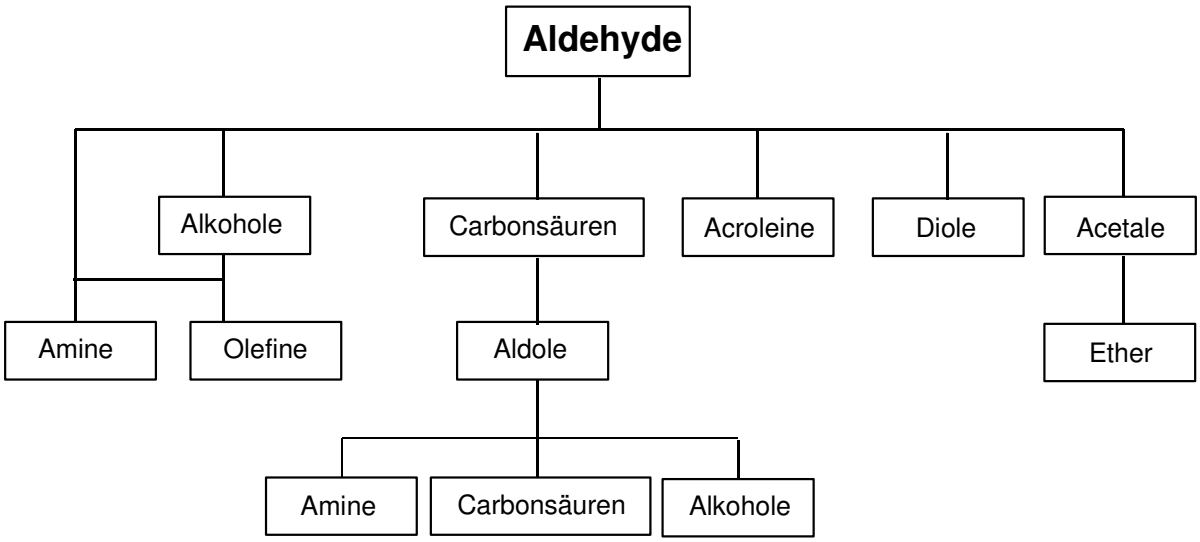


Abbildung 3-1 Übersicht der von Aldehyden ableitbaren Verbindungsklassen[57]

3.1.1.2 Katalysemechanismus

Die Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Hydroformylierung gehen bis weit in die sechziger Jahre zurück.[59, 60] Wichtige Arbeiten bezüglich der cobaltkata-

lysierten Hydroformylierung gehen auf *Breslow* und *Heck* zurück und können später experimentell bestätigt werden.[61-63] Der Mechanismus der rhodiumphosphinkatalysierten Hydroformylierung wird davon abgeleitet.[64, 65] *Wilkinson* konnte Ende der sechziger Jahre einen bis heute akzeptierten Katalysezyklus vorschlagen.[43, 44, 66]

Der katalytisch aktive, vierfach koordinierte Rhodiumkomplex wird zunächst durch Dissoziation eines Phosphinliganden gebildet (1). Nach Anlagerung des Olefins (2) entsteht ein π-Komplex, der nach Übertragung eines Hydrids (H^-) (3) in einen σ-Alkyl-Komplex umlagert. Je nach Koordinierung der sich bildenden Rhodium-Kohlenstoff-σ-Bindung resultieren die linearen oder verzweigten Isomere. Der Addition von CO (4) folgt die Insertion zum Acyl-Komplex (5). Ein sechsfach koordinierter Rhodiumkomplex entsteht nach oxidativer Addition von Wasserstoff (6). Unter reduktiver Eliminierung des Aldehyds bildet sich daraus wieder der Hydrido-Carbonyl-Diphosphin-Komplex (7).

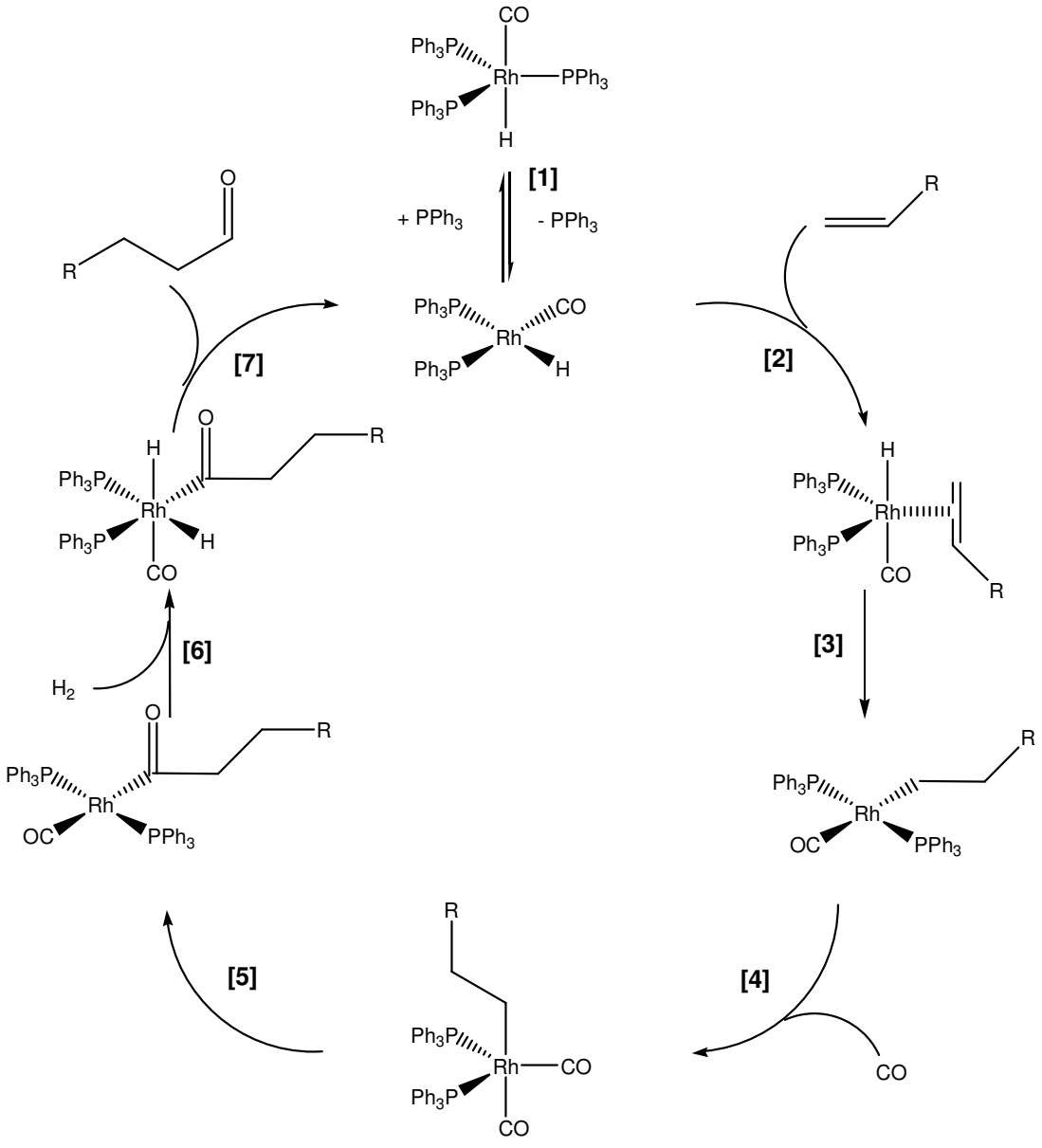


Abbildung 3-2 Katalysezyklus nach *Wilkinson*

Bei der Bildung der aktiven Spezies konkurrieren in einem dem Katalysezyklus vorgelagerten Gleichgewicht Triphenylphosphin und Kohlenmonoxid um die Koordinationsplätze am Rhodiumzentrum. Über die Variation der Ligandenkonzentration, bzw. des CO Partialdrucks lassen sich die Gleichgewichte beeinflussen (Abbildung 3-3). Die Komplexe A und B werden bevorzugt bei hohen Phosphinkonzentrationen und niedrigen CO Partialdrücken gebildet. Bei entgegengesetzten Verhältnissen ist die Bildung von C und D bevorzugt. [67] Die Komplexe B und D können als 16-Elektronenkomplexe den Katalysezyklus starten. Aufgrund der größeren sterischer Hinderung durch die Phosphinliganden im Insertionsschritt (3) ist die Bildung linearer Aldehyde ausgehend von Spezies B bevorzugt. [45]

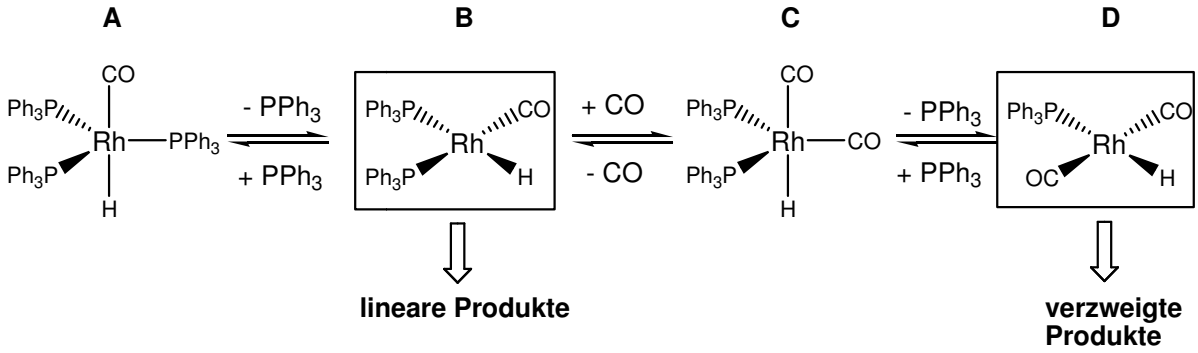


Abbildung 3-3 Dissoziationsgleichgewichte des modifizierten Rhodiumkatalysators

3.1.2 Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium

Kohlendioxid ist ein farbloses und geruchsloses Gas. Bei Drücken ab 57.25 bar lässt es sich bei 20 °C bereits verflüssigen. Erhöht man den Druck auf $p_c = 73.8$ bar und die Temperatur auf $T_c = 31.1$ °C erreicht man den kritischen Punkt im Phasendiagramm von CO_2 (Abbildung 3-4).[68] Damit kann CO_2 unter vergleichsweise moderatem technischen Aufwand in den überkritischen Zustand versetzt werden. Die Lösungseigenschaften des *sc*CO_2 lassen sich durch Variation von Druck und Temperatur in weiten Bereichen steuern. Diese Flexibilität ermöglicht einen Einsatz von *sc*CO_2 auf breiter Ebene.[69, 70] Insbesondere bei selektiven Trennprozessen kann *sc*CO_2 seine Vorteile gegenüber anderen Lösungsmitteln eröffnen. Den Grundstein für die industrielle Nutzung dieser

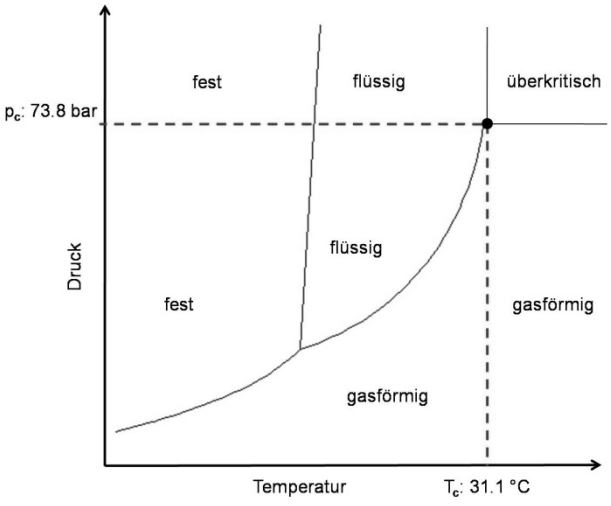


Abbildung 3-4 Phasendiagramm von CO_2

Eigenschaften legte *Zosel* mit seinen Extraktionsversuchen in den sechziger und siebziger Jahren am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.[71, 72] Heute sind beispielsweise die Entkoffeinierung, aber auch die Gewinnung des Hopfenaromas, Prozesse, die großtechnisch durch Extraktion mit *sc*CO_2 durchgeführt werden.[73] Gerade für den Einsatz in der mittelindustrie ist es wichtig, dass CO_2 weder toxisch noch brennbar ist und keine schmutzenden Nebenprodukte erzeugt. Zudem steht es in großen Mengen günstig zur Verfügung.

Überkritisches Kohlendioxid eignet sich jedoch nicht nur als Extraktionsmittel, sondern auch als Reaktionsmedium für chemische Reaktionen.[74] Dabei bietet *sc*CO_2 über seine Umweltverträglichkeit hinaus weitere potenzielle Vorteile gegenüber den klassischen organischen Lösungsmitteln. Die unbegrenzte Mischbarkeit mit anderen Gasen und die gute Löslichkeit von organischen Stoffen eröffnet in der homogenen Katalyse die Möglichkeit von einphasigen Reaktionen. Massetransportlimitierungen der Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie bei Gas/Flüssigkeitsreaktionen auftreten können, sind in homogenen CO_2 Systemen vollkommen beseitigt.[75-77] Aber auch in Mehrphasensystem bietet CO_2 interessante Anwendungsmöglichkeiten. Das Einbringen reaktiver Gase in eigentlich CO_2 unlösliche Stoffe, wie Polymere, oder auch die Kombination von Reaktion und Extraktion in einem System sind nur zwei Beispiele für die Anwendung von *sc*CO_2.[78, 79]

3.1.2.1 Hydroformylierung in scCO₂

Seit *Rathke et al.*[80, 81] 1991 von der cobaltkatalysierten Hydroformylierung von Propen in *sc*CO_2 berichteten, sind viele Bestrebungen zur Verbesserung der Katalysatoraktivität, Löslichkeit und Selektivität in diesem Medium unternommen worden. *Leitner et al.* führen einige Jahre später die rhodiumkatalysierte Variante[6, 82] und die ersten CO_2-löslichen Liganden ein.[83, 84] Dadurch wird nicht nur die Aktivität, sondern vor allem die Katalysatorselektivität zu linearen Aldehyden erhöht. Die CO_2-Löslichkeit der Rhodiumphosphinkomplexe wird durch Einführung perfluorierter Seitenketten an einen Triphenylphosphinliganden erreicht.[85] Die erzielten *n-/ iso*-Selektivitäten durch phosphinmodifizierte Katalysatorsysteme liegen für monodentate Liganden im Bereich von 2-3. Diese CO_2-philen Liganden zeigen sich außerdem als hydrophob und können auch in einem von *Leitner* und *McCarthy* beschriebenen invertierten Zweiphasensystem CO_2/Wasser eingesetzt werden.[86] In diesem wird der CO_2-phile Ligand in der überkritischen Phase immobilisiert und das wasserlösliche Substrat in der wässrigen, mobilen Phase durch den Reaktor gefördert. Dieses Verfahren vereinigt die Vorteile einer homogen katalysierten Reaktion mit denen der einfachen Produktabtrennung eines immobilisierten Katalysators.

Heterogenisierte Katalysatoren werden ebenfalls in Kombination mit überkritischem Kohlendioxid untersucht. Wichtige Arbeiten werden unter anderem von *Abraham*[87-94], *Cole-Hamilton*[95-101] und *van Leeuwen*[102] publiziert. Ein allgemeiner Überblick über die bisherigen Arbeiten in *sc*CO_2 geben die Übersichtsartikel von *Abraham* und *Cole-Hamilton*.[94, 103]
Die Forschungsarbeiten von *Abraham et al.* beschäftigen sich mit Katalysatorsystemen auf modifizierten anorganischen Trägermaterialien, wie SiO_2[104] und Aktivkohle[105]. Es wird die Umsetzung von Olefinen mittlerer Kettenlänge im Bereich C_3 bis C_6 untersucht. Die vollständige Löslichkeit dieser Olefine in *sc*CO_2 gewährleistet hohe Umsätze bei kurzen Reaktionszeiten. Durch den phosphinmodifizierten Träger und unter Einsatz verschiedener Liganden wird der Katalysator heterogenisiert, aber auch seine Selektivität gesteuert. In denen als *batch*-Prozess durchgeführten Reaktionen werden die Katalysatoren in einem Autoklaven in einem Nylonnetz an den Rührer gebunden, so dass während der Reaktion eine ausreichende Versorgung des Katalysators mit den Substraten gewährleistet ist. In den von *Abraham* veröffentlichten Ergebnissen werden neben den Experimenten zur Chemo- und Regioselektivität mechanistische Untersuchungen vorgestellt, die auf DRIFTS-Untersuchungen und GC-Probenahme während der Reaktion beruhen.[90]
Die aus der Arbeitsgruppe um *Cole-Hamilton* veröffentlichten Ergebnisse berichten über Immobilisierungstechniken auf Basis verschiedener Träger bzw. in verschiedenen Medien für homogene Katalysatorkomplexe. Eine der wichtigen Techniken baut auf dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten, die in *sc*CO_2 unlöslich sind. Der Katalysator wird durch ionische Liganden in der Ionischen Flüssigkeit immobilisiert. In Kombination mit *sc*CO_2 kann so ein Zweiphasensystem betrieben werden.[99, 100] Eine Erweiterung dieses Konzepts ist das SILP-Verfahren (**S**upported **I**onic **L**iquid **P**hase Catalysis).[106-110] Die Ionische Flüssigkeit mit dem Katalysator wird von einem anorganischen Trägermaterial, wie beispielsweise SiO_2 aufgenommen. In diesem Feststoff liegt der Katalysator homogen gelöst in einem dünnen Film Ionischer Flüssigkeit vor.[106]
Konzepte zur Immobilisierung von Katalysatoren nach unterschiedlichen Methoden werden im Abschnitt 3.2.1 auf S. 58 näher besprochen und sind für das dort vorgestellte Zweiphasensystem von Bedeutung.

3.2 Hydroformylierung von höherer α-Olefine

Der erste Teil der Arbeit zur Hydroformylierung beschäftigt sich mit der Umsetzung einfacher α-Olefine < C_{18}. Durch eine verfahrenstechnische Lösung soll mit einem industriell eingesetzten, wasserlöslichen Rhodiumkatalysator aus einer Mischung von Olefinen unterschiedlicher Kettenlänge selektiv eines der Substrate umgesetzt werden können. Dabei werden zwei

α-Olefine unterschiedlicher Kettenlänge, wie 1-Octen und 1-Octadecen miteinander gemischt. Die Selektivität soll anhand der Substratkettenlänge erfolgen. Dabei ist bereits bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Substrate in der Hydroformylierung in konventionellen Lösungsmitteln nahezu identisch sind. Die bekannten Reaktionssysteme können daher aus solchen Mischung bislang keines der beiden Substrate selektiv umsetzen. Es werden immer beide Olefine in vergleichbarer Geschwindigkeit hydroformyliert. Die Entwicklung eines Verfahrens, dass dieses Problem löst ist Aufgabe dieser Arbeit. Hierzu sollen überkritisches CO_2 als Reaktionsmedium und ein immobilisierter Katalysator in einem geeigneten System kombiniert werden. Das überkritische CO_2 wurde bereits im vorangegangenen Literaturüberblick (Abschnitt 3.1.2, S. 55) eingeführt. Im weiteren Verlauf sollen nun verschiedene Konzepte zur Immobilisierung von Hydroformylierungskatalysatoren auf fester Phase vorgestellt werden (Abschnitt 3.2.1).

3.2.1 Immobilisierungskonzepte auf fester Phase

Auf dem Gebiet vieler homogen katalysierter Reaktionen gibt es Bestrebung den Katalysator in einer geeigneten Art und Weise zu immobilisieren. Die hier aufgeführten Systeme basieren auf dem Prinzip der Heterogenierung auf einer festen Phase und sind fast ausnahmslos auch am Beispiel der Hydroformylierung getestet worden, aber weit darüber hinaus einsetzbar.

3.2.1.1 Kovalente Immobilisierung

Wird der Ligand, der die Koordinationsstelle des Metallzentrums besetzt, auf einem festen Träger durch eine chemische Bindung verankert, spricht man von kovalenter Immobilisierung. *Allum* berichtet bereits 1976 von der Nutzung dieses Prinzip in der Hydroformylierung von 1-Hexen zu *n*-Heptanal.[111] Der Ligand Triphenylphosphin wird auf einem Polystyroldivinylbenzol-copolymer verankert. Das Rhodium bildet mit dem verankerten Phosphin einen Komplex und das Polymer führt so zur Immobilisierung des gesamten Metallkomplexes (Abbildung 3-5).

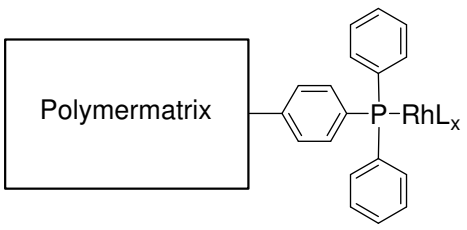


Abbildung 3-5 Schema der kovalenten Immobilisierung

Ro und *Pittman* entwickelten analoge Systeme.[112, 113] Der Einsatz organischer Polymerträger ist aufgrund der geringen mechanischen Belastbarkeit, Auswaschen des Katalysators und geringer thermischer Stabilität jedoch stark limitiert.[42]

Ersetzt man organische durch anorganische Träger erweitert sich insbesondere der Temperaturbereich in dem die Systeme eingesetzt werden können. Es werden SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, MgO, Cr_2O_3, und ZrO_2 als Träger eingesetzt.[114-116] Auf diesen wird der Metallkomplex über bifunktionale Spacermoleküle verankert. Dabei ist der Spacer in der Regel über Silyletherbrücken an den Träger gebunden (Abbildung 3-6). Als Liganden lassen sich so Phosphane, Arsine oder Stibine immobilisieren.

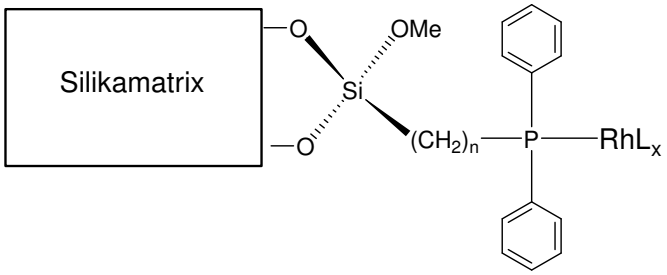


Abbildung 3-6 Kovalente Immobilisierung auf einer Silikamatrix

Nachteilig ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Silyletherbrücken gegenüber Protonierung. Eine Abspaltung des Spacermoleküls führt dabei zu Katalysatorleaching.

Van Leeuwen et al. berichten über den Einsatz bidentater Phosphinliganden auf silikabasierten Trägern.[102, 117-119] Neben der Immobilisierung durch Sol-Gel-Verfahren werden auch modifiziertes Silika eingesetzt. Durch bidentate sulfonierte Xantphos-Liganden werden *n/ iso*-Selektivitäten im Bereich von 20-65 erreicht. Die erreichbaren TOFs liegen abhängig von der Art der Präparation im Bereich von 8-20 h^{-1}. Im Vergleich dazu wird ebenfalls berichtet, dass im analogen homogenen System TOFs bis zu 283 h^{-1} realisierbar sind[102, 117, 120]. Alle Versuche beziehen sich auf die Hydroformylierung von 1-Octen als Modellsubstrat.

3.2.1.2 Ionische Immobilisierung

Geladene Übergangsmetallkomplexe können durch dipolare oder elektrostatische Wechselwirkungen heterogenisiert werden. Beispielsweise lässt sich das als *Monsantokatalysator* bekannt gewordene Dicarbonyldiiodorhodat-Anion an einem Copolymerträger aus Vinylpyridin und Divinylbenzol immobilisieren.[121] Durch die ionischen Wechselwirkungen ist der Katalysator relativ stabil. In Arbeiten von *Luft* wird gezeigt, dass der gleiche Komplex auch stabil auf aktivierter Aktivkohle immobilisiert (Abbildung 3-7) und in der Hydrocarboxylierung von 1,3-Butadien verwendet werden kann.[122] Die Übertragung dieses Systems auf die Hydroformylierung wurde ebenfalls von *Luft et al.* gezeigt.[123, 124] Die Aktivkohle wird dabei zu-

nächst unter Luftausschluss bei 700-800 °C carbonisiert und anschließend unter Zugabe von Wasser, Luftsauerstoff und Kohlendioxid aktiviert. Durch Protonierung der bei der Aktivierung ausgebildeten pyronartigen Strukturen entstehen positive Ladungen, die über das Graphensystem delokalisiert sind.

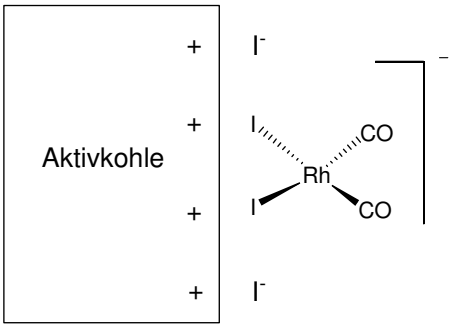


Abbildung 3-7 Ionische Immobilisierung auf Aktivkohle

Eine weitere Möglichkeit zur Heterogenisierung geladener Katalysatoren ist die Immobilisierung an Ionenaustauschern. Nach diesem Prinzip werden auch die Katalysatoren in dieser Arbeit immobilisiert. Die Arbeiten auf diesem Gebiet werden in Abschnitt 3.2.1.5 auf S. 63 gesondert vorgestellt.

3.2.1.3 Supported Solid Phase Catalysis

Werden Metallkomplexe durch Physisorption auf der inneren Oberfläche eines porösen Trägers immobilisiert, spricht man von **S**upported **S**olid **P**hase **C**atalysis (SSPC). Rhodium-Carbonyl-Phosphan-Komplexe können beispielsweise an γ-Al_2O_3 adsorbiert als Carbonylierungskatalysator verwendet werden. Da diese Art der Immobilisierung zu einem deutlichen Aktivitätsverlust der Komplexe führt ist die Anwendungsbreite dieser Systeme limitiert.[116, 125]

3.2.1.4 Supported Liquid Phase Catalysis

Im Gegensatz zu SSP-Katalysatoren werden in der **S**upported **L**iquid **P**hase **C**atalysis (SLPC) die löslichen Komplexe nicht direkt auf der Trägeroberfläche verankert, sondern gelöst in einem dünnen Flüssigkeitsfilm auf die Träger aufgebracht.[116, 126] Für den Lösungsmittelfilm eignen sich vorzugsweise hochsiedende Flüssigkeiten wie Glycerin, Biphenyl oder Polyethylenglycol. Die Reaktion findet dann in diesem dünnen Flüssigkeitsfilm statt. Der Stoffaustausch der Edukte und Produkte erfolgt durch Diffusion. Geeignet sind SLP-Katalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Propen zu Butanal, katalysiert durch Tris-(triphenylphosphino)-hydridocarbonylrhodium(I), das in flüssigem Triphenylphosphin an γ-Al_2O_3 immobilisiert ist. Nachteilig ist, dass das SLP System auf Gasphasenreaktionen be-

schränkt ist. Bei Edukten oder Produkten, die unter Reaktionsbedingungen in flüssiger Phase vorliegen, wird der Katalysator durch Auswaschen ausgetragen.

Eine Abwandlung dieses Konzepts ist die **S**upported **I**onic **L**iquid **P**hase (SILP) Catalysis. Als Flüssigkeitsfilm werden ionische Flüssigkeiten eingesetzt.[127, 128] Sie zeichnen sich durch einen besonders niedrigen Dampfdruck aus, wodurch sie sehr gut auf festen Trägern imprägniert werden können. Ihre Lösungsmitteleigenschaften lassen sich über weite Bereiche steuern und daher dem gewünschten System anpassen. Grundlegende Arbeiten zur Hydroformylierung auf diesem Gebiet publizieren *Wasserscheid, Riisager* und *Mehnert*.[106-109, 127-129] Die ersten vorgestellten Systeme hydroformylieren Propen an in BMIM-Octylsulfat gelösten Rhodiumsulfoxanthphoskomplexen. Bei höheren Olefinen kommt es zu einer Anreicherung der Produkte in der ionischen Flüssigkeit und damit zu einer Deaktivierung des Systems. *Cole Hamilton* erweitert das Substratspektrum auch auf höhere Olefine durch Implementierung von *sc*CO_2 als mobile Phase in kontinuierlichen Reaktionssystemen. Es können so Olefine bis C_{12} hydriert, bzw. hydroformyliert werden. Das Katalysatorleaching in solchen Systeme ist sehr gering.[110, 130]

Ein Spezialfall der Supported Liquid Phase Catalysis sind die von *Davis* und *Hanson* entwickelten *Supported Aqueous Phase Catalysts* (SAPC).[131] Sie arbeiten mit Wasser als Flüssigkeitsfilm auf dem Trägermaterial. Die SAPC Systeme können in der Hydroformylierung und der Hydrierung verwendet werden, wobei als Trägermaterial poröse Silikate (CPG) zum Einsatz kommen.[132-136] Als Katalysatoren können prinzipiell alle wasserlöslichen Metallkomplexe genutzt werden. Neben 1-Octen können u.a. Oleylalkohol, Dicyclopentadien und Allyl-9-decenylether in Cyclohexan als Lösungsmittel hydroformyliert werden. Sie untersuchen u.a. den besonderen Einfluss des Wassergehalts auf die Aktivität der Katalysatoren. Dabei wird eine optimale Aktivität der CPG-basierten Katalysatoren bei einem Wassergehalt von 2.9% ermittelt.[137] Die Beladung der Träger mit Komplex ist mit 7.5% Gewichtsprozent angegeben.[138] Andere Arbeiten zur Untersuchung dieser SAPC Systeme werden 1990 von *Horvath* publiziert.[139] Er beschreibt in seiner Veröffentlichung detailliert die Art der Bindung der geladenen Komplexe an den Träger, sowie die bedeutende Rolle des Wassers. Auf der Trägeroberfläche ist der $HRh(CO)[m\text{-}P(PhSO_3Na)_3]_3$-Komplex mit seinen hydratisierten Natriumsulfonatgruppen über Wasserstoffbrücken an die hydrophile Oberfläche gebunden. Im Gegensatz zur Hydroformylierung von Olefinen in wässrigen System, wie beim Rhône-Poulenc Verfahren, eignen sich SAP Systeme auch zur Hydroformylierung höherer Olefine bis C_{10}. Die erreichbaren *n/ iso*-Verhältnisse liegen im Bereich von 2.5 bis 3.2 und sind damit vergleichbar mit Katalysen an nicht immobilisiertem Komplex. Der Wassergehalt der SAP-Systeme, anfangs mit 13.88% angegeben, sinkt im Laufe der Katalysereihen auf 3.70%. Auch wenn keine direkten Daten über Rhodium, bzw. Phosphorleaching angegeben

sind, ist die Immobilisierung nicht ideal, da von Blindaktivität einiger Produktproben berichtet wird.

Neben der Verwendung von TPPTS-Liganden und Rhodium als Metallzentrum berichten *Tóth et al.* 1997 über neue Varianten in der Immobilisierung von Komplexen auf den bekannten Trägersystem Silka und Ionentauschern.[140] Auf dem Gebiet der Rhodiumkomplexe wird neben TPPTS auch das Hexyl-bis(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphin (HexDPPDS) verwendet. Komplexe dieses Liganden zeigen in der Hydroformylierung von 1-Octen **T**urn **O**ver **F**requencies (TOF) zwischen 24 und 49 h^{-1}. Weiterhin wird auch die Immobilisierung von Cobaltkomplexen berichtet. Im Gegensatz zu Rhodium erfordert Cobalt andere Liganden, wie das Tris(γ-(Natrium-*p*-sulfonatophenyl)propyl)phosphin (TPrPTS), zur Erzielung besserer Selektivitäten. Als drittes Metall werden auch Komplexe des Platins mit dem SAP System kombiniert. Es wird $PtCl_2(TPPTS)_2$ aber auch Platinkomplexe mit Tris-ω-Phenylalkylphosphinen in der Hydroformylierung von 1-Hexen eingesetzt. Darüber hinaus wird die asymmetrische Hydroformylierung mit chiralen Platin-Komplexen vorgestellt. An immobilisierten Komplexen des (*S,S*)-BDPP-((*p*-NMe_3)(BF_4))$_4$ können Styrol und *Z*-Amidozimtsäure asymmetrisch hydroformyliert werden. In allen Experimenten wird Metallleaching durch Test der Produktlösung auf katalytische Aktivität untersucht. Diese konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

Weitere Beispiele zur Immobilisierung auf hydrophilen Träger werden ab 2001 von *Barbaro* veröffentlicht.[141] In den Veröffentlichungen wird ein neues System als **S**upported **H**ydrogen-**b**onded (SHB) Catalyst beschrieben.[141] Die Interaktion findet durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silylgruppen eines Silikaträgers und den Sulphonatgruppen eines Phosphinliganden statt. Auch wenn diese Arbeiten ein System mit neuem Namen vorstellen, so zeigt sich dennoch eine starke Analogie zu den SAP Katalysatoren von *Arhancet* und *Davis*.[131, 132, 134] Als Erweiterung der alten SAP Systeme ist hier der Einsatz chiraler Komplexe zur enantioselektiven Hydrierung zu sehen. Als Prochirale Olefine werden Dimethylitaconat, *trans* -ß-(Methyl)zimtsäureethylester und α-(Acetamido)Acrylat verwendet. Dazu wird der aktivierte *Davision 62* Silikaträger unter wasserfreien Bedingungen mit den Rh(I)-Diphosphinkomplexen [((*R*)-(*R*)-BDPBzPSO_3)Rh(nbd)], [((+)-DIOP)-Rh(nbd)]OTf und [((*S*)-BINAP)Rh(nbd)]OTf imprägniert. Die Katalysen werden in *n*-Heptan oder Methanol durchgeführt. Im Ergebnis zeigen die immobilisierten DIOP-Komplexe Enantioselektivitäten in der gleichen Größenordnung wie homogene Systeme. Die Reduktion von *trans* -ß-(Methyl)zimtsäureethylester ist in heterogener Phase sogar schneller, als in homogener. Nach jeweils drei Katalysezyklen kann kein Rhodiumleaching beobachtet werden. Einen Überblick über die Asymmetrische Katalyse durch immobilisierte chirale Metallkatalysatoren wird durch *Barbaro* 2002 veröffentlicht.[142] Neben der Immobilisierung auf anorgani-

schen Trägern werden auch Techniken mit organischen Materialien, wie polymergebundenen Liganden oder Ionentauschern beschrieben.
Kritische Punkte bei allen SAPC-Systemen sind auftretendes Katalysatorleaching und starke Abhängigkeit der Aktivität vom Wassergehalt des Trägermaterials.[143] Insbesondere in Untersuchungen von kontinuierlichen Verfahren lässt sich der Wassergehalt des Trägermaterials bei diesen Systemen bislang nicht stabilisieren.[42]

3.2.1.5 Immobilisierung auf Ionentauschern

Die Immobilisierung von einfachen geladenen Rhodiumkomplexen auf Ionentauschern geht auf die Arbeiten von *Joó et al*. zurück.[144] In diesen Arbeiten wird 1984 erstmals von der Immobilisierung sulfonierter Triphenylphosphinkomplexe des Ru(II) und Rh(I) auf stark basischen Ionentauschern berichtet. Diese Komplexe sind aus dem Rhône-Poulenc Prozess bekannt und stehen in technischem Maßstab zur Verfügung.[145, 146] Die Immobilisierung beruht auf ionischer Wechselwirkung zwischen geladenem Komplex und den ionischen Gruppen des Trägermaterials. Es werden als Trägermaterialien in den ersten Arbeiten Dowex 1X4, Molselect DEAE A-25, DEAE-Zellulose und ADM, ein makroporöses Styroldivinylbenzolcopolymer mit Diethylamminoethylgruppen verwendet. Die Träger können sowohl als Kügelchen, als auch als Kristalle oder Fasern vorliegen.
Grundlegende Arbeiten zur Verwendung trägergestützter Rhodiumkomplexe des sulfonierten Triphenylphosphins werden ab 1989 von *Arhancet et al.* veröffentlicht.[131-133, 138, 147] Sie zeigen, dass neben Ionentauschern auch die bereits vorgestellten porösen Silikamaterialien (CPG: controlled pore glas) zur Trägerung der Katalysatorkomplexe angewendet werden können. Die von *Arhancet* beschriebene Methode zur Synthese des [HRh(CO)(*m*-P($PhSO_3Na)_3)_3$]-Komplexes und die Imprägnierung des Träger ist Ausgangspunkt des präparativen Teils dieser Arbeit.[132]
Das Konzept der Immobilisierung auf Ionentauschern ist 1991 von *Hanson et al.* wieder aufgegriffen worden.[137] Im Gegensatz zu den Arbeiten von *Joó* werden die Katalysatoren jetzt auch in der Hydroformylierung eingesetzt. Es wird der [HRh(CO)(*m*-P($PhSO_3Na)_3)_3$]-Komplex auf dem Ionentauscher Amberlyst 26-OH immobilisiert. Dieser Träger zeigt neben einer hohen Stabilität auch eine hohe Aufnahmekapazität. Die Katalysen werden bevorzugt in wasserfreien Alkohollösungen an wasserunlöslichen Olefinen durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen mit 80-120 °C aber teilweise deutlich über der vom Hersteller der Ionentauscher angegeben Stabilitätsgrenze (65 °C). Die erzielten *n/iso*-Verhältnisse sind vergleichbar zu denen aus Katalysen mit nicht geträgerten RhodiumTPPTS-Komplexen. Durch einen besonders geringen Wassergehalt der Träger konnte hier die Katalysatorstabilität gegenüber

Oxidation deutlich erhöht werden. Dennoch wird berichtet, dass nach 3 Katalysezyklen 30% und nach 16 Zyklen 80% des Phosphins oxidiert sind. Als Substrate werden 1-Octen, 1-Dodecen und 1-Tetradecen hydroformyliert. Cosolvens sind Methanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol und Cyclohexan. Im Verlauf der Katalysereihen liegen die *n/iso*-Selektivitäten bei der Hydroformylierung von 1-Octen im Bereich zwischen 2.3 und 3.4, die erzielte **T**otal **T**urn**o**ver **N**umber (TTON) bei 15000.

Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet bezüglich der Hydroformylierung werden 2001 von *Schwab* publiziert.[148] Die anionischen Rhodiumkomplexe werden in Polyelektrolyten, wie PDADMAC (Diallyldimethylammoniumchlorid) immobilisiert. Nach Hydroformylierung von 1-Octen wird der Polyelektrolyt samt Katalysator durch Ultrafiltration vom Produkt getrennt. Hierbei treten allerdings Rhodiumverluste im Bereich von 2-7% auf.

Andere Arbeiten zur Immobilisierung von Komplexen auf Ionentauschern werden 1999 von *Balue* vorgestellt.[149] Statt der bislang verwendeten Anionentauscher wird die Polarität gewechselt und Kationentauscher verwendet. Dementsprechend wechseln auch die eingesetzten Katalysatorkomplexe. Als Träger wird Amberlite IR-118H, ein Polystyrolcopolymer mit 4.5% *p*-Divinylbezol und 5 mmol Sulfonsäuregruppen pro Gramm Trockenmasse, eingesetzt. Auf diesem Träger werden verschiedene positiv geladene zweikernige Rhodiumthiolatkomplexe immobilisiert. Die Katalysen werden bei 80 °C in methanolischer Lösung durchgeführt. Als Testsubstrat wird Styrol hydroformyliert. Bei diesen Systemen können verschiedene Aspekte gezeigt werden. Die Systeme mit auf Ionentauschern immobilisierten Katalysatoren sind multifunktional. Sie sind sowohl in der Hydroformylierung, als auch in der Bildung von Acetalen aktiv. Die Leachingraten dieses Systems liegen im Bereich von 0.68-1.5%. Durch Zugabe von freiem Ligand kann dieses deutlich verringert werden.

Neben der Hydroformylierung wird dieses Immobilisierungskonzept auch in anderen Reaktionen eingesetzt. 2004 werden erste Arbeiten von *Barbaro* auf dem Gebiet der Immobilisierung mit Ionenentauschern veröffentlicht.[150] Die Publikationen bauen auf den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Arbeiten zur Immobilisierung auf Silikaträgern auf. Es wird von einem recycelbaren Katalysator zur asymmetrischen Hydrierung berichtet. Hierbei werden vergleichbar zu *Balue*[149] chirale, kationische Rhodiumphosphinkomplexe auf kommerziellen Kationentauschern geträgert. Als Träger wird das stark saurere Trägermaterial Dowex 50WX2-100 eingesetzt, das vor Verwendung lithiiert wird. Bei den chiralen Rhodiumkomplexen werden von (+)-DIOP, bzw. (-)-TMBTP angeleitete Liganden verwendet. Die Katalysen werden in Methanol durchgeführt. Als prochirales Substrat wird Methyl-2-acetamidoacrylat MAA hydriert. Das per Atomabsorptionsspektroskopie AAS analysierte Rhodiumleaching wird mit < 2% angegeben. Ausführliche Arbeiten auf diesem Gebiet stellt *Barbaro* 2006 vor.[151] Das Konzept eines recycelbaren Katalysators zur enantioselektiven Hydrierung wird auf eine Vielzahl von Trägermaterialien und Katalysatorkomplexen er-

weitert. Neben (+)-DIOP und (-)-TMBTP werden auch Derivate des Propraphos, (-)-Norphos und Ph-ß-Glup eingesetzt.
Ein analoges Immobilisierungsverfahren in der Carbonylierung wurde 2002 von *Haynes et al.* vorgestellt. Dabei wird der anionische Carbonylierungskatalysator auf einem quaternisierten Copolymer aus Styrol und 4-Vinylpyridin immobilisiert.[152]

3.2.2 Entwicklung eines Zweiphasenkonzeptes zur substratselektiven Hydroformylierung

Die Substratselektivität anhand des Kriteriums der Substratkettenlänge soll durch Entwicklung eines neuen Zweiphasenkonzepts erreicht werden. In *sc*CO_2 als Reaktionsmedium soll gezeigt werden, dass die gewünschte Selektivität abhängig von Systemparametern gesteuert werden kann. Kern der Idee ist die Ausnutzung der Löslichkeitsabhängigkeit von Olefinen in *sc*CO_2 von verschiedenen Parametern. Es zeigt sich, dass Olefine mit zunehmender Kettenlänge des Substrats schlechter in CO_2 löslich sind. Weiterhin wird die Löslichkeit eines Olefins von dem Druck des CO_2 beeinflusst. Tendenziell steigt mit zunehmendem Druck des CO_2 auch die Löslichkeit der Olefine. Im dem hier entwickelten System soll der Katalysator heterogen immobilisiert in der CO_2 Phase vorliegen. Diese Phase wird daher als Katalysatorphase bezeichnet. In einer zweiten flüssigen Phase, der Substratphase liegen mindestens zwei Olefine unterschiedlicher Kettenlänge vor. Bei niedrigem Druck soll nur das Olefin mit kurzer Kette in der Katalysatorphase gelöst und umgesetzt werden. Das längerkettige Olefin soll in der Substratphase zurückbleiben. Es wird nicht hydroformyliert. Bei hohem CO_2-Druck sollen nun das Olefin mit kurzer Kette und das mit langer Kette gleichermaßen hydroformyliert werden (Abbildung 3-8).

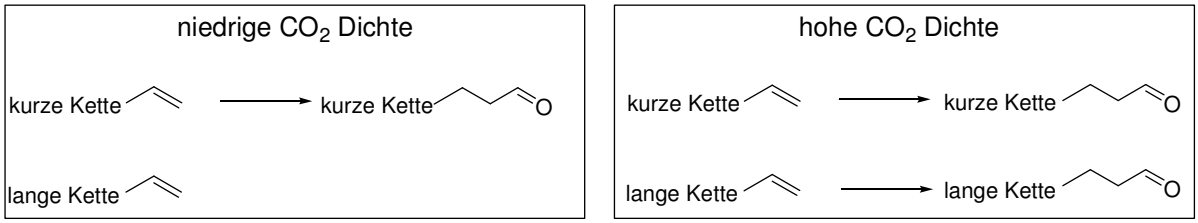


Abbildung 3-8 Selektivität anhand der Substratkettenlänge durch unterschiedliche CO_2-Drücke

Immobilisierungskonzepte auf fester Phase wurden im vorangegangenen Abschnitt 3.2.1 vorgestellt. Als Immobilisierungskonzept wird für diese Arbeit die Immobilisierung des geladenen [$HRhCO(TPPTS)_3$] Komplexes auf einem Anionentauscher gewählt. Die bislang publizierten Arbeiten zeigen, dass solche Systeme grundsätzlich für die Anwendung in der Hydro-

formylierung geeignet und rezyklisierbar sind. Die Anwendung dieser Systeme in *sc*CO_2 ist bislang nicht bekannt.

Kern des entwickelten Verfahrens ist die Trennung einer stationären reaktiven Phase von einer mobilen Substratphase. Die reaktive Phase besteht aus komprimiertem, überkritischem Kohlendioxid (*sc*CO_2) und enthält neben dem immobilisierten Katalysator auch Synthesegas und einen Teil gelöstes Substrat, bzw. Produkt (Abbildung 3-9). Die zweite Phase besteht hauptsächlich aus dem Substrat- und Produktgemisch. Im Verfahren extrahiert das überkritische Medium der stationären Phase einen Teil des Substrats aus der mobilen Phase und transportiert es zum Katalysator. Dieser setzt es in der Hydroformylierung mit Synthesegas zum Aldehyd um. Die entstehenden Produkte, die typischerweise schlechter in der stationären Phase löslich sind, scheiden sich daraufhin in der zweiten Phase ab und werden dort somit angereichert (Abbildung 3-9).

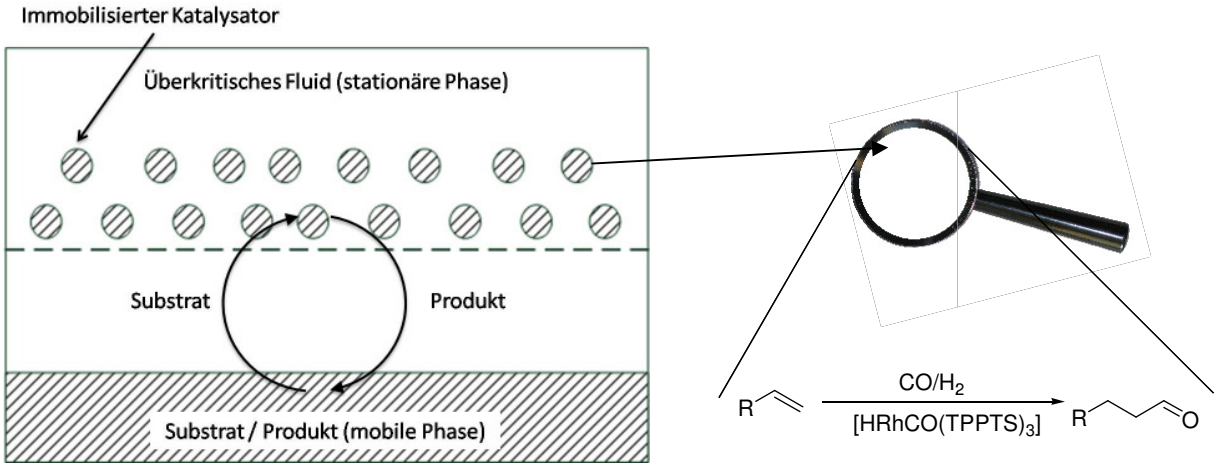


Abbildung 3-9 Schema des Zweiphasenkonzepts und Reaktion am Katalysatorkorn

Die Immobilisierung am Träger ist schematisch in Abbildung 3-10 gezeigt.

Das Verfahren ist für eine Weiterentwicklung zum kontinuierlichen Betrieb geeignet, da nicht die CO_2 Phase, sondern nur die Substratphase gefördert werden muss. In die stationäre CO_2 Phase werden nur Reaktivgase, wie beispielsweise Synthesegas nachdosiert.

Über den CO_2-Druck, lässt sich nun wie zuvor beschrieben die Löslichkeit von α-Olefinen in der stationären Phase steuern. Das vorgestellte System wird in der Hydroformylierung einfacher α-Olefine mit einer Kettenlänge von C_8 bis C_{18} getestet. Es werden 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen umgesetzt. Als Katalysator

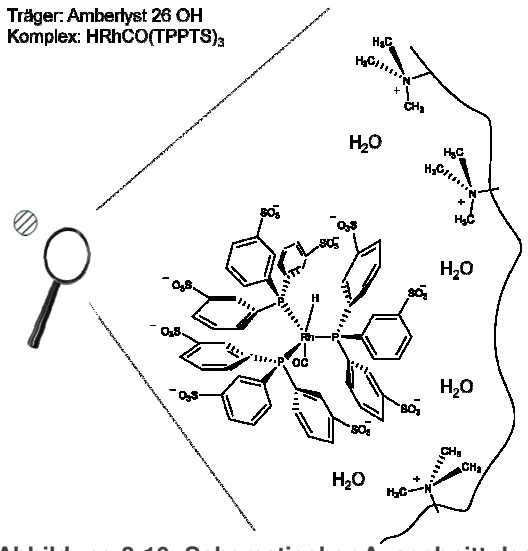
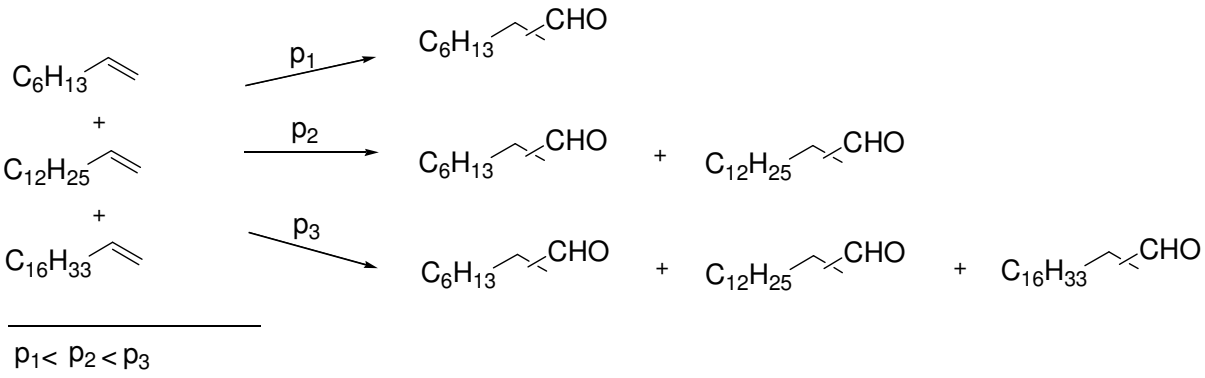


Abbildung 3-10 Schematischer Ausschnitt des Trägers

wird auf Ionentauschern immobilisiertes [HRhCO(TPPTS)3] eingesetzt (Abbildung 3-10). Das System wird in den Versuchsreihen im *repetitive-batch* Betrieb gefahren. Entsprechend der Löslichkeit der Substrate in *sc*CO_2 sollte bei geringen CO_2-Drücken 1-Octen, bei mittleren zusätzlich 1-Tetradecen und bei hohen Drücken auch das 1-Octadecen hydroformyliert werden (Schema 3-2).



Schema 3-2 Selektive Hydroformylierung von C_8, C_{14} und C_{18} α-Olefinen

3.2.3 Methoden zur Katalysatorpräparation und Immobilisierung

3.2.3.1 Katalysatorpräparation

Die Präparation der auf Ionentauschern immobilisierten RhodiumTPPTS Katalysatoren ist in der Literatur, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, bereits bekannt. Die Systeme sind variabel, d.h. es werden unterschiedlichste Träger, anionische und kationische, aber auch verschiedene geladene Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Systeme stellt jedoch ein Problem in der Herstellung dar. Daher wird auf Basis der bekannten Synthesewege eine eigene Route entwickelt. Im Detail ist die Herstellung in Abschnitt 5.6.3 auf S. 132 beschrieben. In dieser Arbeit wird ausschließlich das [HRhCO(TPPTS)$_3$] System immobilisiert.

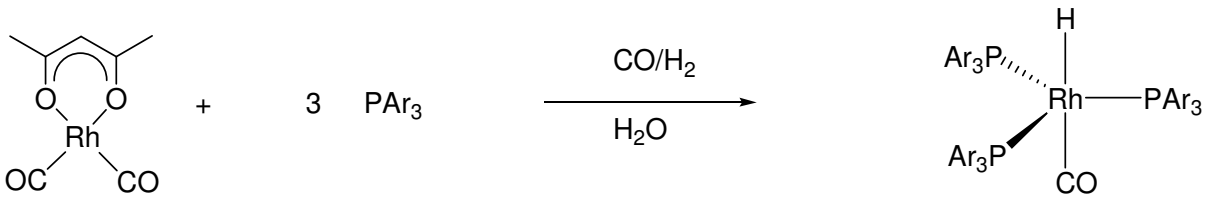


Abbildung 3-11 Darstellung von [HRhCO(TPPTS)$_3$]; PAr_3 = TPPTS

Dieser Komplex ist über den Rhodiumprecursor [$Rh(CO)_2acac$] und den Liganden TPPTS einfach zugänglich (siehe Abschnitt 5.6.2, S. 131). Als Träger werden vier verschiedene Materialien verwendet. Zwei der vier Träger sind keine Ionentauscher, sondern poröses Silikamaterial. Die beiden Ionentauscher sind Anionentauscher aus einem Polystyroldivinylbenzol Copolymer mit quartären Ammoniumgruppen als Ladungsträger. Eine Übersicht der Träger und ihrer physikalischen Eigenschaften ist in
Tabelle 3-2 gegeben, Bilder der Materialien sind in Abbildung 3-12 gezeigt (Trisopor 50 und Trisopor 137 sehen optisch gleich aus).

a) Dowex Marathon A2 b) Amberlyst 26 OH c) Trisopor 50

Abbildung 3-12 Bilder der unbeladenen Träger

Tabelle 3-2 Eigenschaften der Trägermaterialien nach Herstellerangabe

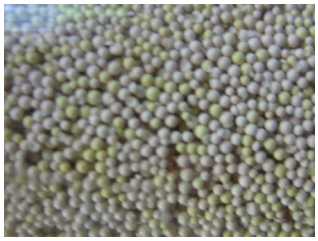
	Dowex Marathon A2	Amberlyst 26 OH	Trisopor 50	Trisopor 137
Porengröße / nm	50	29	50	136.70
Porenvolumen / $mm^3\ g^{-1}$	1431	200	1431	948.76
Porenoberfläche / $m^2\ g^{-1}$	112	30	112	31.94
mittlere Korngröße / µm	570 ± 50	560-700		

Zur Präparation werden die Träger vorab unter Vakuum entgast. Dabei verlieren die Träger einen Teil ihres Wassergehalts. Die silikabasierten Träger können dazu erhitzt werden. Die Ionentauscher sind dagegen nur bedingt temperaturbeständig. Sie werden auf maximal 50 °C erwärmt. Der Wassergehalt der Träger, insbesondere der Ionentauscher wird durch Differenzwägung bestimmt. Das frische Ionentauscherharz verliert je nach Charge ca. 50% Wasser. Der [$HRhCO(TPPTS)_3$] wird vorab synthetisiert und als Feststoff abgewogen. Die Einwaage des Komplexes wird in Gewichtsprozent bezogen auf die Trockenmasse des Trägers berechnet. Damit kann später je nach eingesetzter Menge des immobilisierten Katalysators die genaue Stoffmenge der aktiven Spezies angegeben werden. Der Komplex wird über ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR Spektroskopie charakterisiert. Der Anteil oxidierten Phosphins liegt unter 5%. Nach Zugabe von entgastem Wasser bildet sich eine orange-gelbe Lösung. Nach Einperlen von Synthesegas wird die Lösung Zitronengelb, da die erhöhte CO Konzentration den Komplex in Lösung stabilisiert. Mit einer Spritze kann die Katalysatorlösung aufgenommen und unter Schutzgas auf den in einem Schlenkrohr vorbereiteten Träger gegeben wer-

den. Es wird ggf. noch soweit entgastes Wasser zugegeben, bis die Trägerschüttung mit Flüssigkeit bedeckt ist. Über eine Kanüle wird dann bei 1 bar Synthesegas in die Lösung gesprudelt. Dadurch wird der Träger in der Lösung suspendiert. Ein Zermahlen der Körner, insbesondere im Fall der Ionentauscherharze wird so vermieden. Weiterhin treibt das Synthesegas restliche Spuren von Sauerstoff aus und sorgt über einen großen Überschuss von CO für eine hohe Stabilität des Komplexes. Mit dieser Methode wird bereits nach 10 min die Farbe der Lösung deutlich schwächer. Nach 2 h ist die Lösung farblos. Insgesamt werden die Träger für mindestens sechs Stunden in der Lösung suspendiert. Anschließend wird direkt auf das Schlenkgefäß zur Imprägnierung eine Schlenkfritte aufgesetzt. Über diese wird die Lösung direkt in einen Schlenkkolben filtriert. Damit wird Oxidation durch eingetragenen Luftsauerstoff minimiert. Das Filtrat wird anschließend unter Vakuum eingeengt und mit ^{31}P-NMR Analytik auf Reste des Rhodiumphosphinkomplexes analysiert. Bei erfolgreicher Synthese sind jedoch keine quantifizierbaren Reste mehr nachzuweisen.

Der zurückgebliebene Filterkuchen aus beladenem Träger wird unter Vakuum so weit von Lösungsmittel befreit, bis er rieselfähig ist. Das Schlenkrohr mit aufgesetzter Filterfritte wird mit Synthesegas gefüllt, der beladene Träger im Schlenkrohr gesammelt und der Filteraufsatz abgeschraubt. Über erneute Wägung kann anhand der bekannten Einsatzmengen der Wassergehalt des beladenen Trägers bestimmt werden. Er liegt bei durchschnittlich 16%. Entgegen den Literaturangaben sind die Aktivitäten der Systeme mit geringerem Wassergehalt in dieser Arbeit deutlich niedriger. Die fertigen Träger verlieren durch den Komplex ihre ursprüngliche Farbe. Das farblose, klare Dowex Marathon A2 wird hellgelb, der altrosa Amberlyst 26OH wird hell rosa bis schwach gelb (Abbildung 3-13). Die Aktivität der Katalysatoren wird jeweils in einer Testhydroformylierung mit 1-Octen bestimmt. Der Rhodiumgehalt wird an einzelnen Proben der Katalysatoren mit Ionentauschern über Elementaranalyse bestimmt. Die Analysen werden im Auftrag extern bei der Firma *Currenta* durchgeführt. Der gemessene Gehalt entspricht der eingewogenen Menge. Damit bestätigt sich, dass die Ionentauscher den Komplex annähernd vollständig aufnehmen. Die Katalysatoren sind unter Argon und Synthesegasatmosphäre über mehrere Monate stabil lagerfähig. In der Regel werden die eingesetzten Katalysatorchargen jedoch vor jeder Katalysereihe frisch hergestellt. Die Überführung der fertigen Systeme in die unterschiedlichen Reaktoren wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Dowex Marathon A2 (imprägniert)



Amberlyst 26 OH (imprägniert)

Abbildung 3-13 Imprägnierte Ionentauscher

3.2.3.2 Positionierung der Katalysatoren in den Reaktoren

Im Reaktor sollen die imprägnierten Träger im überkritischen Medium positioniert und somit von der flüssigen Substratphase getrennt sein. Als Reaktoren werden zwei verschiedene Modelle verwendet. 20 mL Autoklaven und ein 100 mL Autoklav. Daher ist für jeden Reaktortyp eine eigene Konstruktion zur Positionierung des Katalysators erforderlich.

Die ersten Experimente werden ausschließlich mit den 20 mL Autoklaven durchgeführt. Zu beachten ist, dass neben der Trennung von Katalysator und Substratphase auch weitere Aspekte von Bedeutung sind. Dazu zählen der Stofftransport von der Substrat- in die Katalysatorphase und die Berücksichtigung der Oxidationsempfindlichkeit der Komplexe. Ein Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung einer geeigneten Versuchsanordnung. Im Einzelnen werden dabei die Autoklaven selbst, aber auch Einsätze modifiziert, in die der Katalysator eingebracht wird. Das allgemeine Prinzip des Versuchsaufbaus ist anhand eines schematischen Schnitts eines 20 mL Autoklaven in Abbildung 3-15 gezeigt. Die untere Substratphase, als schraffierte Fläche gekennzeichnet, wird durch einen Magnetrührkern durchmischt. Der Katalysator liegt in einem Einsatz auf einem Sieb. Zu Beginn der Arbeiten werden Autoklaven ohne den eingezeichneten Bodenauslass verwendet. Das Substrat muss über eine Öffnung am Deckel, in der hier das Thermoelement TI eingezeichnet ist, eingefüllt werden. Die verwendeten Einsätze haben deshalb nur ein Sieb in der Mitte, auf dem der Katalysator liegt. Dadurch kann mit einer Kanüle über die obere Öffnung das flüssige Substrat direkt durch das Sieb in den unteren Raum des Reaktors gegeben werden. Die Katalysatorschüttung wird somit nicht durch Substrat kontaminiert. Auch der Katalysator selbst wird zunächst über die Öffnung der Autoklaven direkt auf das Sieb geschüttet. Trotz Schlenktechnik werden die Katalysatoren nach wenigen Versuchsdurchläufen vollständig oxidiert und damit inaktiviert. Durch eine zusätzliche Bohrung am Boden des Autoklaven kann in späteren Versuchsreihen das Substrat mit einer Pumpe direkt in den unteren Teil des Reaktors gefördert werden. Durch Einsatz

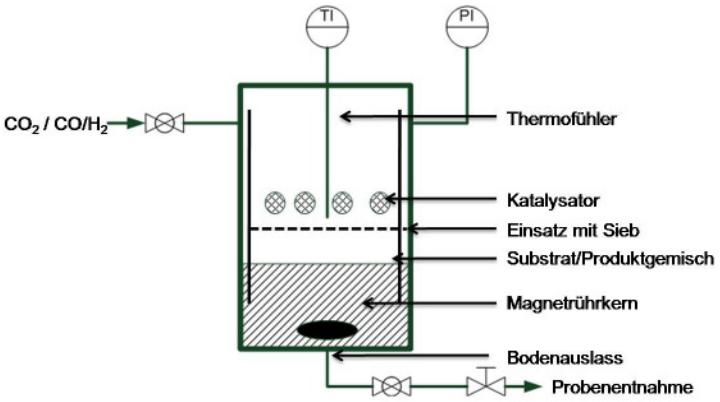


Abbildung 3-15 Schematischer Schnitt eine 20 mL Autoklaven mit Katalysatorkorb

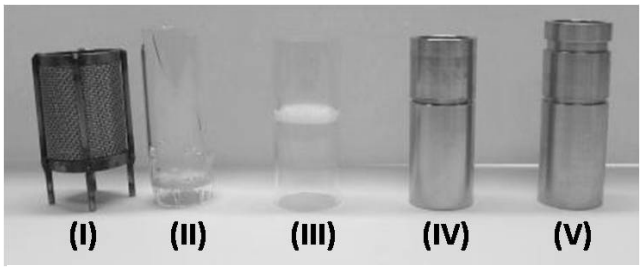


Abbildung 3-14 Katalysatorkörbe für 20 mL Autoklaven

einer HPLC-Pumpe kann der Autoklav dabei auch bereits unter Reaktionsdruck stehen. Über die gleiche Öffnung kann das Produktgemisch nach der Reaktion auch wieder entnommen werden. Damit ist sichergestellt, dass der Katalysator im Zeitraum der Vor- und Nachbereitung nicht durch Luftsauerstoff oxidiert werden kann.

Das Handling beim Einbringen des Katalysators in den Einsatz, die Reinigung der Siebe und der Schutz des oberen Teils des Reaktors vor aufgewirbelten Katalysatorpartikeln werden durch Entwicklung geeigneter Katalysatorkörbe verbessert. Alle im Laufe der Arbeiten in den 20 mL Autoklaven verwendeten Katalysatorkörbe sind in Abbildung 3-14 gezeigt. Die Einsätze sind chronologisch von links nach rechts geordnet und aufsteigend nummeriert. Die jeweiligen Vor- bzw. Nachteile werden in der Diskussion der Katalyseexperimente vor jeder Versuchsreihe unter Angabe des verwendeten experimentellen Aufbaus angegeben. Im Folgenden werden daher alle Konstruktionen nur kurz vorgestellt.

Korb (I) ist aus Metall gefertigt. Er wird von oben befüllt. Die Einsätze (II) und (III) sind aus Glas gefertigt. Die Katalysatorschüttung liegt auf einer eingeschmolzenen Fritte. Je nach Einsatz ist die Fritte auf unterschiedlichen Positionen eingeschmolzen. Sie ist nicht variabel, schwer zu reinigen und zerbrechlich. Kartusche (IV) besteht aus zwei ineinander gesteckten Metallhülsen. Zwischen der Steckverbindung wird eine Glasfilterplatte eingeklemmt. Auf dieser kann die Katalysatorschüttung gebettet werden. Beide Hülsen werden mit Teflonband umwickelt und dadurch miteinander verbunden. Die Konstruktion ist modular, d.h. es können Glasfilterplatten unterschiedlicher Porosität eingesetzt werden. Sie ist zerlegbar und dadurch einfach zu reinigen. Durch den Metallkörper ist sie ebenfalls mechanisch stabil. Wie auch bei den Konstruktionen (I) bis (III) ist die Kartusche nach oben hin offen. Katalysator kann dadurch direkt durch die Autoklavenöffnung in einen bereits eingesetzten Einsatz gegeben werden. Auch Substrat kann mit einer Kanüle durch die Fritte direkt in den unteren Reaktionsraum gefüllt werden, ohne die Katalysatorschüttung zu kontaminieren. Im Betrieb kann allerdings aufgewirbelter Katalysator, beispielsweise durch Aufpressen von Gasen oder Entspannen des Reaktors, über die offene Seite der Kartuschen in Ventile, Verschraubungen und Hohlräume der Autoklaven gelangen. Die Katalysatorpartikel können dabei mechanische Beschädigungen an Dichtungen oder Blindaktivität verursachen.

Das Korbsystem (V) besteht aus einem dreiteiligen Stecksystem. Ober- und unterhalb des mittleren Steckteils ist jeweils eine Glasfilterplatte eingeklemmt. Der Katalysator liegt zwischen beiden Platten. Dieses System wird in einer Glovebox mit der Katalysatorschüttung befüllt. Die Steckteile werden durch Umwickeln mit Teflonband miteinander verbunden. Dieser Einsatz wird nur in Autoklaven mit Bodenauslass verwendet. In einem Schlenkrohr wird der vorbereitete Einsatz an den Autoklaven gebracht. Der Autoklav wird über das Bodenventil mit Argon gespült und die Kartusche dabei in den Reaktor eingeführt. Das Substrat kann später nur über das Bodenventil zugegeben werden. Die Katalysatorschüttung ist in dieser

Kartusche fest eingeschlossen und kann in den Experimenten nicht in andere Bauteile des Autoklaven gelangen. Reinigung und Austauschbarkeit der Glasfritten sind analog zu Modell (IV).

Allen Einsätzen gemein ist, dass sie nur wenig Raum für einen Magnetrührkern lassen. Dadurch ist die Durchmischung der flüssigen Phase behindert. Diese Problematik wird im Zusammenhang mit den Katalyseexperimenten diskutiert.

Der 100 mL Reaktor ist anders aufgebaut und erfordert daher auch einen anderen Korbeinsatz für die Katalysatorschüttung. Anders als bei den kleineren Autoklaven wird hier über eine Rührwelle, die durch eine *Premex* Magnetrührkupplung angetrieben wird, gerührt. Der Versuchsaufbau mit entsprechendem Katalysatorkorb ist schematisch in Abbildung 3-17 dargestellt. Der Korb ist durch ein Stecksystem direkt auf die Rührwelle aufgebracht. Anders, als in den Einsätzen (II) bis (V) werden keine Glasfilterplatten, sondern ein feines Metallsieb verwendet. Der Katalysator wird vor einer Katalysereihe in einer Glovebox in den Korb auf der Rührwelle eingefüllt. Dazu können Korb und Rührwelle vollständig zerlegt und in Einzelteilen in die Glovebox eingeschleust werden. Zum Befüllen wird zunächst die Rührwelle auf den Kopf gestellt und das runde Metallsieb mit einem Distanzhalter auf die Welle gefädelt. Über die offene Seite wird die abgewogene Menge Katalysator mit einem Trichter in den Korb geschüttet. Dann wird der Korb durch Auffädeln des Deckels verschlossen. Je nach System kann entweder nach einer Distanzscheibe ein zweiter Korb aufgefädelt oder eine Spritzschutzscheibe montiert werden. Am unteren Ende der Welle wird ein Sternrührer verbaut und das System mit einer Abschlussmutter sicher und fest verschraubt. Der zweite Korb könnte einen weiteren Katalysator für die flüssige Phase aufnehmen, bleibt aber in dieser Arbeit leer und wird später durch eine Spritzschutzscheibe aus Teflon ersetzt. Diese verhindert, dass Substrat in flüssiger Form bei hohen Drehzahlen an die Katalysatorschüttung gelangen kann. Die Rührwelle mit gefülltem Korb wird in einem Schlenkgefäß an den Autoklaven gebracht. Der Reaktor wird über das Bodenventil mit Argon gespült, die Rührwelle zügig an die entsprechende Kupplung im De-

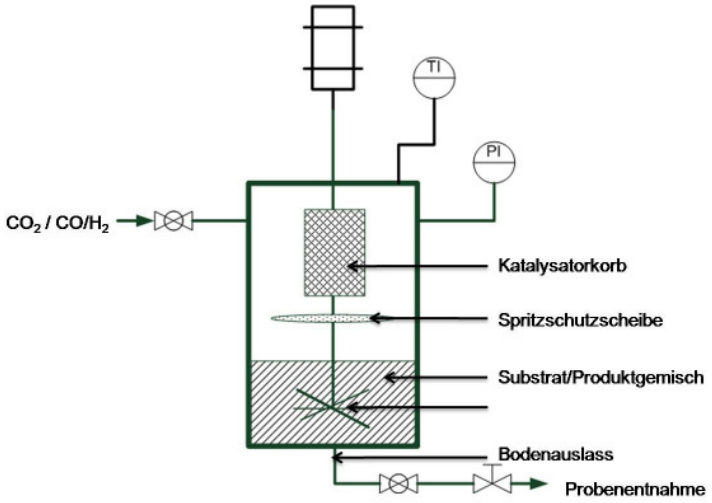


Abbildung 3-17 Schematischer Schnitt durch den 100 mL Autoklaven mit Korbeinsatz

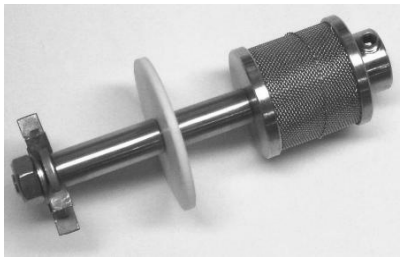


Abbildung 3-16 Bild der Rührwelle mit Korb

ckel verschraubt und dieser dann auf den Topf montiert. Im Vergleich zu den Systemen in 20 mL Autoklaven sind hier die Durchmischung der flüssigen Phase und der Stoffaustausch an der Phasengrenze deutlich verbessert.

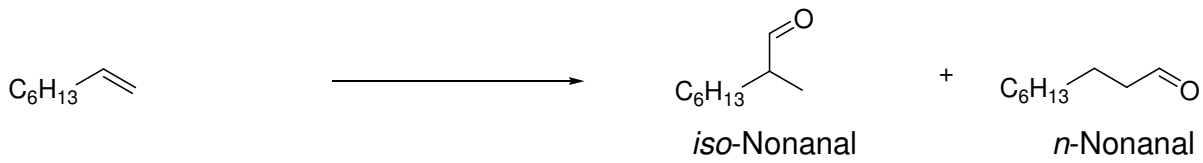
3.2.4 Von der Hydroformylierung einzelner Olefine zur selektiven Umsetzung in Mischungen

Aus der Literatur ist die Verwendung von Ionentauschern als Trägermaterial in der Hydroformylierung in klassischen organischen Lösungsmitteln bereits bekannt. Die Anwendung solcher Systeme in *sc*CO_2 als Reaktionsmedium ist jedoch neu. Ionentauscher zeigen in Abhängigkeit von ihrer Umgebung unterschiedliches Quellverhalten. Ob die geträgerten Katalysatoren überhaupt in *sc*CO_2 aktiv sind, muss dabei durch Vorversuche geklärt werden. Dazu wird statt der in Abbildung 3-9 geforderten Substratmischung nur ein einzelnes Olefin eingesetzt. Die Versuche mit einzelnen Substraten umfassen auch Tests zur Stabilität und Selektivität der Katalysatoren. Als Substrate werden 1-Octen, bevorzugt aber 1-Tetradecen und 1-Octadecen eingesetzt. Letztere bilden unter Reaktionsbedingungen mit *sc*CO_2 bereits ein Zweiphasensystem.
Zur Untersuchung der Selektivität anhand der Kettenlänge werden im weiteren Verlauf Substratmischungen verwendet. Zunächst wird ein Dreistoffgemisch aus 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen hydroformyliert. Zur Reduktion der Komplexizität des Substratsystems werden in weiteren Versuchen Mischungen mit 1-Octen und 1-Octadecen umgesetzt.
Neben der chemischen Optimierung der Versuchsparameter, wird fortlaufend auch der technische Part weiter entwickelt und verbessert. Wichtige Aspekte sind dabei die Vermeidung der Kontamination mit Sauerstoff, einfaches Handling, exakte Temperierung und sichere Positionierung des Katalysators in der CO_2-Phase. Im Laufe der Experimente werden die Reaktoren selbst, aber auch entsprechende Einsätze für den Katalysator ständig modifiziert.

3.2.4.1 Repetitive batch Experimente mit Einzelsubstraten

Die ersten Experimente werden in 20 mL Autoklaven ohne Bodenauslass entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 5.3.2.2 durchgeführt (Variante 1). Der immobilisierte RhodiumTPPTS-Katalysator wird in die Einsätze I bis III gefüllt (Abbildung 3-14). Das Substrat muss von oben durch das Katalysatorbett in den unteren Teil des Reaktors mit einer Kanüle gespritzt werden. Damit sind Katalysatorschüttung und Substratphase im Autoklaven voneinander räumlich getrennt. Dieses Prinzip ist grundsätzlich in allen Experimenten mit den im-

mobilisierten Katalysatoren gewährleistet. Zur Entnahme des Produkts wird der Autoklav geöffnet, der Katalysatorkorb entnommen und dann das Produkt mit einer Spritze abgesaugt. Die allerersten Experimente werden mit auf Trisopor geträgerten Katalysatoren und 1-Octen als Substrat durchgeführt (Schema 3-3). Unter Reaktionsbedingungen ist 1-Octen homogen im CO_2 löslich. Es bildet sich also nicht das in Abbildung 3-9 skizzierte Zweiphasensystem aus. Es ist daher geeignet die Aktivität der Katalysatoren in CO_2, ohne limitierenden Stofftransport aus einer zweiten flüssigen Phase zu testen.



Schema 3-3 Hydroformylierung von 1-Octen

Trisopor ist kein Ionentauscher, sondern ein anorganisches poröses Silika, dass von der Firma *Vitra Bio GmbH* vor allem zur Immobilisierung von Enzymen vertrieben wird. Die Ergebnisse aus den Experimenten mit diesem Material sollen mit denen der auf Ionentauschern basierten Systeme verglichen werden. Die Trisopor Träger sind vergleichbar zu den CPG Trägern aus der Literatur.[132] Die Ergebnisse zweier Katalysereihen mit Trisopor 50 und Trisopor 137 sind exemplarisch in Abbildung 3-18 und Abbildung 3-19 gezeigt.

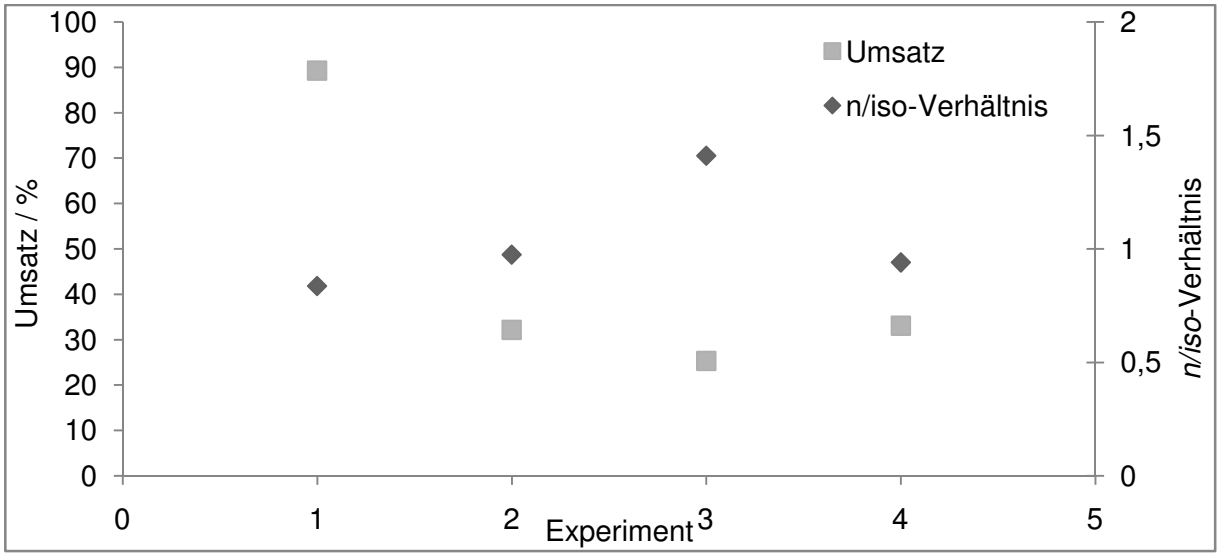


Abbildung 3-18 Katalyseergebnisse mit Trisopor 50; 2.35 mmol 1-Octen, Substrat/Kat: 500, Syn-Gas/Substrat:2, *p*(CO_2): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 3 h

In der ersten Katalyse liegt der Umsatz mit 89.3% sehr hoch. Das *n/iso*-Verhältnis im Bereich von 1 deutet aber nicht auf den ligandmodifizierten Komplex als aktive Spezies hin. Bei den darauffolgenden Experimenten hat die Aktivität des Katalysators bereits stark abgenommen und pendelt sich bei Umsätzen von etwa 30% ein. Die Selektivität bleibt ebenfalls niedrig.

Nach 4 bis 5 Katalysen ist der Katalysator fast inaktiv. Weitere Versuche können dann mit dieser Katalysatorcharge nicht mehr durchgeführt werden.

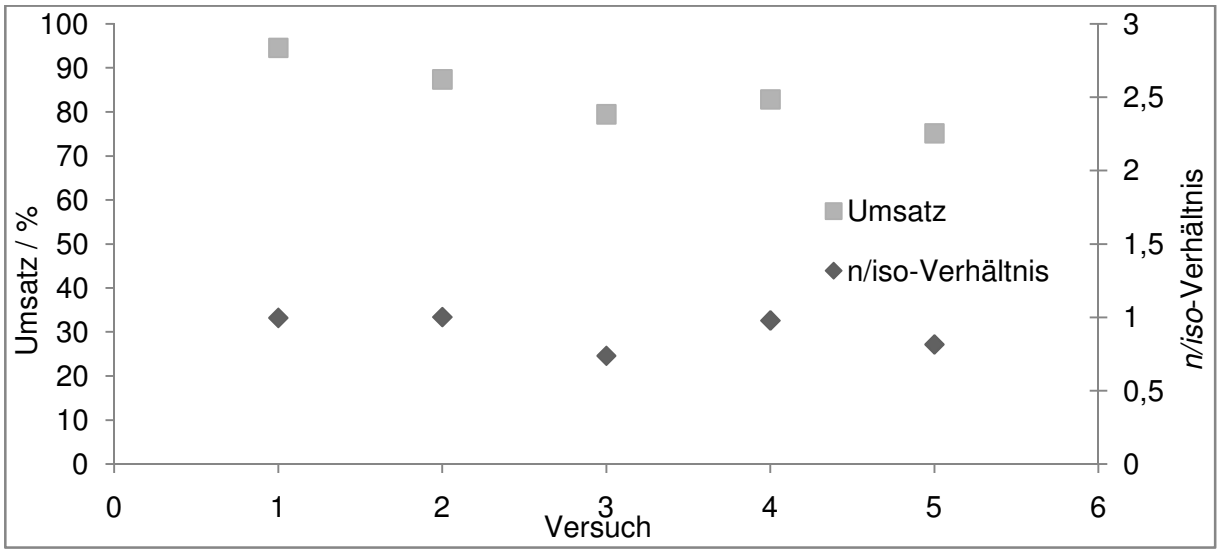


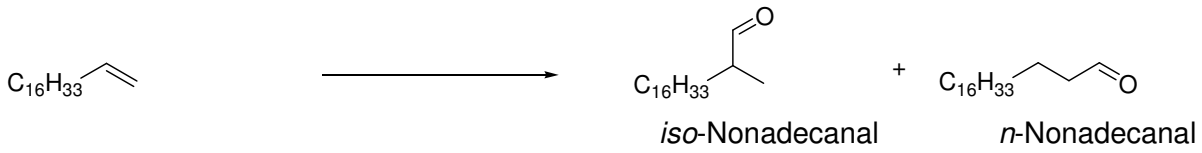
Abbildung 3-19 Katalyseergebnisse mit Trisopor 137; 2.35 mmol 1-Octen, Substrat/Kat: 500, Syn-Gas/Substrat: 2, *p*(CO_2): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 3 h

Bei im Vergleich zu den Experimenten mit Trisopor 50 gleichen Reaktionsbedingungen kann im ersten Versuch mit Trisopor 137 ein Umsatz von 94.5% erreicht werden. In den darauffolgenden Wiederholungen sinkt der Umsatz stetig auf 82.9%. Ein entsprechend drastischer Umsatzeinbruch wie nach der ersten Katalyse mit Trisopor 50 zeigt sich nicht. Die Selektivität liegt aber auch hier im Bereich von 1 und indiziert damit, dass die aktive Spezies kein phosphinmodifiziertes, sondern unmodifiziertes Rhodium ist. Der Komplex kann unter Reaktionsbedingungen auf diesen Trägern nicht stabil immobilisiert werden.

Die Produktlösungen aller Experimente sind durchweg stark gelblich gefärbt. Diese Lösungen werden nach der Katalyse in einen zweiten Autoklaven ohne Katalysator überführt. Nach Zugabe von Synthesegas und CO_2 wird auf Reaktionstemperatur von 80 °C erhitzt und über 16 h gerührt. Nach Ablauf der Versuchszeit wird der Autoklav entspannt, die Lösung entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht, ob sich der Umsatz auch ohne Zugabe von Katalysator noch gesteigert hat. Umsatzsteigerungen können hier bei allen Reaktionslösungen beobachtet werden. Im Folgenden werden diese Tests als Blindversuche bezeichnet, aber analog zu der hier beschriebenen Methode durchgeführt. In die Lösungen müssen also im Verlauf der Katalyseexperimente Teile der katalytisch aktiven Rhodiumspezies ausgetragen worden sein. Das können durch Auswaschen der [$HRhCO(TPPTS)_3$]-Komplex selbst, aber auch durch das Synthesegas gebildete flüchtige Rhodiumcarbonyle sein. Die *n/ iso*-Selektivität im Bereich von 1 indiziert aber, dass es sich um unmodifizierte Rhodiumcarbonyle handeln muss. Ligandmodifiziertes Rhodium zeigt eine wesentlich höhere Selektivität. Sie sollte im Bereich von 3 liegen. Optisch ist dies auch an der starken Gelbfärbung der Produktlösungen zu erkennen. Das System neigt also zu signifikantem Katalysatorleaching. Somit lässt sich feststellen, dass diese Materialien als Träger

gerade im Hinblick auf kontinuierliche Verfahren und geringes Katalysatorleaching ungeeignet sind. Daher werden keine weiteren Experimente mit Katalysatoren durchgeführt, die auf diesen Trägern immobilisiert sind.

In den folgenden Experimenten wird mit den Trägern Amberlyst 26 OH und Dowex Marathon A 2 gearbeitet. Beide sind stark basische Anionentauscher auf Basis eines Styroldivinylbenzol Copolymers. Trotz gleicher chemischer Basis unterscheiden sie sich aber auf mikroskopischer Ebene in ihren physikalischen Parametern deutlich (Tabelle 3-2, S. 68). Als Substrat wird in den folgenden Versuchen 1-Octadecen eingesetzt (Schema 3-4).



Schema 3-4 Hydroformylierung von 1-Octadecen

Im Vergleich zu 1-Octen ist dieses Substrat in CO_2 erheblich schlechter löslich. Unter Reaktionsbedingungen bildet es mit dem CO_2 das in Abbildung 3-9 skizzierte Zweiphasensystem aus. Wie in der Abbildung schematisch dargestellt, wird ein Teil des Substrats aus der flüssigen Phase in der CO_2-Phase gelöst. Dadurch gelangt es an den Katalysator und wird dort umgesetzt. Die Aldehyde *iso*-Nonadecanal und *n*-Nonadecanal sind noch schlechter in CO_2 löslich als das 1-Octadecen selbst. Sie reichern sich also in der flüssigen Phase im Verlauf der Reaktion an. Die Ergebnisse einer Katalysereihe mit RhodiumTPPTS auf Dowex Marathon sind in Abbildung 3-20 dargestellt.

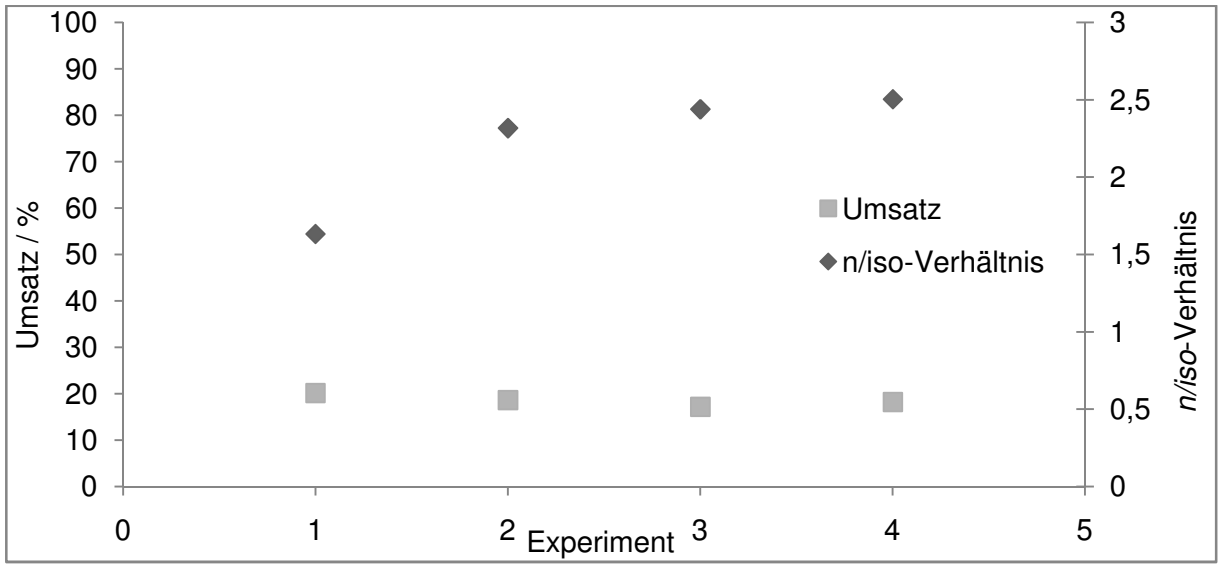


Abbildung 3-20 Katalyseergebnisse mit Dowex Marathon A2; 2.19 mmol 1-Octadecen, Substrat/Kat: 2000, SynGas/Substrat: 2, *p*(CO_2): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 20 h

Der Gesamtumsatz pendelt zwischen anfangs 20.2% und 18.2% in der letzten Katalyse. Das *n/ iso*-Verhältnis liegt gegen Ende der Katalysereihe bei 2.5. Die Produktlösungen sind leicht gelblich. Wird die Produktlösung wie nach den Experimenten mit den Trisoporträgern in einen zweiten Autoklaven ohne Katalysator überführt, Synthesegas und CO_2 aufgepresst und für 16 h bei 80 °C gerührt, so steigt der Umsatz in den Proben. Daher muss hier aus dem Träger ein Teil des immobilisierten Katalysators in die Produktlösung ausgewaschen worden sein. Hierfür spricht insbesondere auch die Gelbfärbung der Proben, da die Olefine und Aldehyde selbst farblos sind. Diese Beobachtungen deuten auf Katalysatorleaching hin. Im Verlauf einer Katalysereihe nimmt diese Tendenz zu. Die Daten aus einer Versuchsreihe mit Amberlyst unter vergleichbaren Bedingungen sind in Abbildung 3-21 dargestellt.

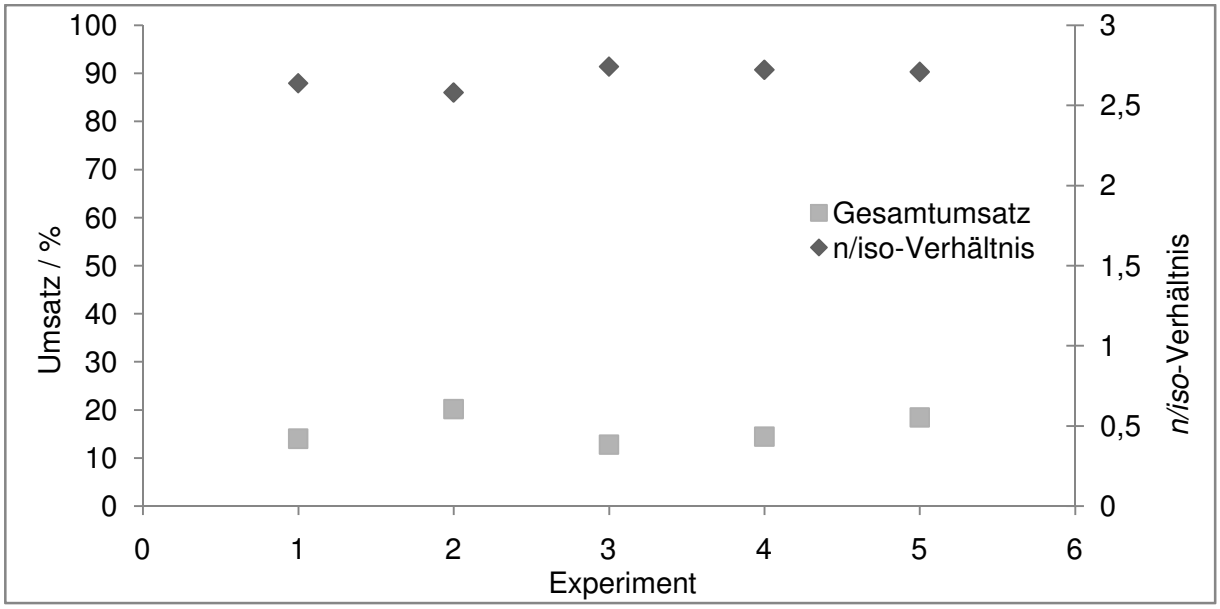


Abbildung 3-21 Katalyseergebnisse mit Amberlyst 26 OH; 2.19 mmol 1-Octadecen, Substrat/Kat: 2000, SynGas/Substrat: 2, *p*(CO_2): 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 20 h

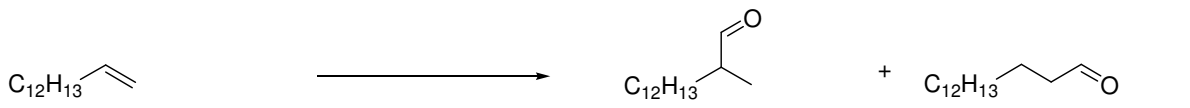
Die Umsätze aus den Katalyseexperimenten mit Amberlyst 26 OH schwanken zwischen anfangs 14.0% bis maximal 20.2% in der zweiten Katalyse. Nach der vierten Katalyse liegt der Umsatz bei 18.4%. Die Selektivität bleibt konstant im Bereich von 2.7. Optisch lässt sich in den Produktlösungen kaum Gelbfärbung durch eventuelles Katalysatorleaching erkennen. Erst nach Durchführung von Blindversuchen nach der bereits beschriebenen Methode bestätigt sich qualitativ, dass gerade bei fortschreitender Versuchsreihe Katalysatorleaching auftritt.

Trotz Katalysatorleaching zeigen die Systeme mit den Ionentauschern im Vergleich zu den Trisoporträgern deutliche Vorteile. Die Ergebnisse aus diesen ersten Versuchen belegen, dass die Systeme auch in *sc*CO_2 als Reaktionsmedium aktiv sind. Die Aktivität der beiden geträgerten Katalysatoren ist auch untereinander vergleichbar. Unterschiede zeigen sich

jedoch in der *n/iso*-Selektivität und dem Katalysatorleaching. Im Ergebnis resultiert aus den ersten Tests, dass der Katalysator auf Amberlyst 26 OH besser immobilisiert wird. Dementsprechend ist auch die Selektivität zum linearen Aldehyd besser als bei Dowex Marathon.

Aus diesem Screening unterschiedlicher Trägermaterialien wird der Ionentauscher Amberlyst 26 OH als geeignetste Wahl identifiziert. Die untersuchten anorganischen Träger scheinen den Komplex als solchen überhaupt nicht immobilisieren zu können. Der zweite getestete Ionentauscher Dowex Marathon A2 bringt zwar im Vergleich dazu eine deutliche Verbesserung. Trotzdem belegt gerade das Katalysatorleaching im Vergleich mehrerer Katalysereihen, dass Amberlyst 26 OH den [HRhCO(TPPTS)$_3$] stabiler immobilisiert, als das bei Dowex Marathon A2 der Fall ist. In den Folgeversuchen wird daher ausschließlich mit dem Träger Amberlyst 26 OH gearbeitet.

Nach der positiven Bewertung von Ionentauschern als geeignete Trägermaterialien und Fokussierung auf Amberlyst 26 OH werden vertiefende Versuche zur Evaluierung der Aktivität und Stabilität der geträgerten RhTPPTS Katalysatoren durchgeführt (Schema 3-5). Gemäß dem Ansatz des skizzierten Zweiphasenkonzepts wird 1-Tetradecen unter entsprechenden Bedingungen hydroformyliert. Seine CO_2-Löslichkeit liegt zwischen der von 1-Octen und 1-Octadecen. Bis etwa 140 bar Systemdruck bildet sich unter Reaktionsbedingungen ein Zweiphasensystem mit flüssiger 1-Tetradecenphase und überkritischer CO_2-Phase aus. Im Vergleich zu 1-Octadecen, löst sich in der CO_2-Phase aber wesentlich mehr 1-Tetradecen. In einem 20 mL Autoklaven wird auf Amberlyst 26 OH immobilisiertes [HRhCO(TPPTS)$_3$] eingesetzt. Der Katalysator wird in einer Kartusche positioniert, wodurch er während der Reaktion sicher in der überkritischen Phase liegt und nicht in die Substratphase gelangen kann. Der Verwendete Versuchsaufbau (Variante 2) ist in Abschnitt 5.3.2.2 beschrieben. Es wird der Katalysatorkorb IV eingesetzt (Abbildung 3-14, S. 70). Der Katalysator liegt mittig im Einsatz auf einer Fritte. Nach oben ist der Einsatz offen.



1-Tetradecen *iso*-Pentadecanal *n*-Pentadecanal

Schema 3-5 Hydroformylierung von 1-Tetradecen

Die Ergebnisse der *repetitive batch* Experimente mit dem neuen Substrat und Versuchsaufbau sind in Tabelle 3-3 gezeigt. Die Experimente sind den Versuchsnummern zugeordnet unter denen im Anhang alle Reaktionsparameter und Ansatzgrößen angegeben sind. Es werden der Einfluss von Kontamination mit Luft und die Stabilität des Systems untersucht.

Tabelle 3-3 **Daten zur Versuchsreihe mit 1-Tetradecen; Substrat/Kat: 330-410, SynGas/Substrat: 2, $p(CO/H_2)$: 20 bar, T: 80 °C, t: 24 h**

Lfd. Nr.	Versuch	$p(CO_2)$ / bar	Umsatz / %	*n/ iso*-Aldehyd	TON	TOF
1	20070822d	160	46	3.24	200	8
2	20070823b	140	21	3.27	249	10
3	20070824a	120	21	3.41	70	3
4	20070825a	140	12	2.92	271	2
5	20070827a	160	21	2.84	72	3
6	20070828a	150	66	2.71	217	9
7	20070830a	150	72	2.76	271	11
8	20070831a	160	77	2.74	284	12
9	20070903a	120	22	2.86	92	4
10	20070904a	130	45	2.93	172	7
11	20070905a	180	67	2.77	258	11
12	20070907a	180	31	3.11	119	5
13	20070911a	0	9	2.05	31	1
14	20070913a	0	3	2.10	11	0.5
15	20070914a	0	25	1.99	91	4
16	20070919a	160	26	1.05	97	4

Insgesamt können mit diesem System erstmals mehr als fünf *repetitive batch* Experimente hintereinander an einer Katalysatorcharge durchgeführt werden. Nach insgesamt 12 Katalyseexperimenten zeigt der Katalysator immer noch eine gute *n/ iso*-Selektivität von 3.11. Dennoch schwanken die Umsätze trotz gleicher Versuchsbedingungen stark. Bei Versuch 1 wird bei 160 bar CO_2 ein Umsatz von 46%, bei Versuch 5 werden 21% und bei Versuch 8 wieder 77% Umsatz erzielt. Die Schwankungen sind also hier nicht auf eine Zerstörung des Katalysators sondern experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen. Neben der Temperierung ist die Durchmischung der flüssigen Substratphase ein Problem bei diesem Versuchsaufbau. Mit diesen Problemen sind auch die bislang erzielten niedrigen TOFs des Systems verbunden. Nachdem in folgenden Experimenten zunächst die gewünschte Selektivität des Systems untersucht wird, soll die TOF des Systems durch technische Modifikationen stabilisiert und optimiert werden.

Trotz der auftretenden Schwierigkeiten konnte an diesem System die Stabilität des Katalysators und der Einfluss von Luftsauerstoff untersucht werden. Das *n/ iso*-Verhältnis ist ein guter Stabilitätsindikator für dieses Katalysatorsystem. Bei intaktem Katalysatorkomplex liegt die Selektivität zum linearen Aldehyd im Bereich von 3. Durch Oxidation der Phosphinliganden und der damit zunehmenden Zerstörung des phosphinmodifizierten Komplexes sinkt die Selektivität. Unmodifiziertes Rhodium zeigt typischerweise *n/ iso*-Selektivitäten im Bereich von

1. Zur Bewertung der Standzeit und des Einflusses durch Kontamination mit Luft ist in Abbildung 3-22 das *n/ iso*-Verhältnis der aus der Hydroformylierung resultierenden Aldehyde im Laufe der Versuchsreihe aufgetragen. Durch definiertes Einbringen von Luft wird untersucht, inwieweit der Katalysator dadurch zerstört wird. Nach Experiment 12 wird dazu der Katalysator erstmals für 30 min gezielt Luft ausgesetzt. Das zweite Mal wird der Katalysator nach Katalyse 15 für 30 min Luft ausgesetzt.

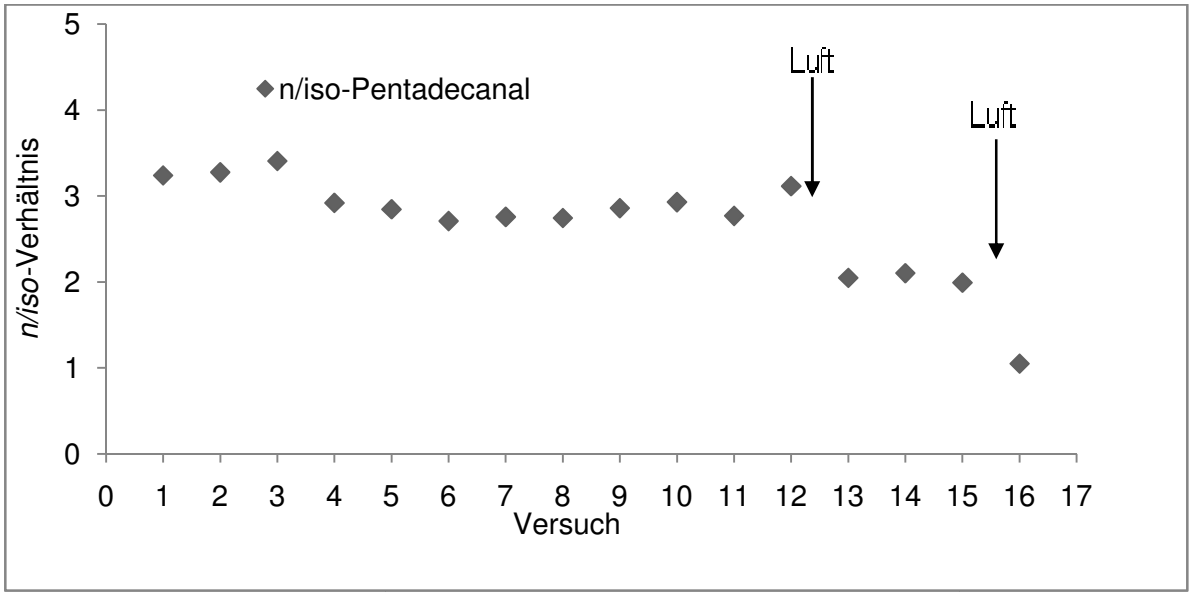


Abbildung 3-22 ***n/iso*-Verhältnisse in der Katalysereihe mit 1-Tetradecen; Reaktionsbedingungen, analog zu Tabelle 3-3**

In den Versuchen 1 bis 12 pendelt das *n/ iso*-Verhältnis im Bereich von 2.7 bis 3.4. Der Trend ist mit zunehmender Wiederholung leicht fallend. Auch wenn der Katalysator nach jeder Katalyse bei der Entnahme des Produkts unter Schutzgas gelagert wird, ist er bei der Überführung kurz der Luft ausgesetzt. Diese kurze Einwirkzeit reicht aus, den Phosphinliganden im Laufe der Versuchsreihe zu oxidieren und den Katalysatorkomplex damit zu zerstören. Vor der ersten gezielten Kontamination mit Luft liegt das Verhältnis bei 3.11. Im darauffolgenden Experiment ist es sprunghaft auf 2.05 gesunken. Ohne weitere Einwirkung von Luft hält sich dieser Wert konstant, bis nach Versuch 15 erneut gezielt Luft in das System gebracht wird. Daraufhin fällt das *n/ iso*-Verhältnis auf 1.05.

Eine gute Methode zur Aufklärung des Katalysatorleachings ist die ICP-Analytik. Denn auch wenn alle Proben aus den Katalyseexperimenten bis zu Versuch 12 farblos sind, kann ein Katalysatorleaching nicht ausgeschlossen werden. Blindversuche sind weniger empfindlich und daher nur bei größerem Katalysatorleaching sinnvoll. Das gilt für Proben, die bereits gelblich gefärbt sind. In Tabelle 3-4 sind die Resultate aus den ICP-Messungen an verschiedenen Proben aus den Katalyseexperimenten eingetragen. Die jeweils gemessenen Konzentrationen sind in prozentuale Verluste, bezogen auf die eingesetzte Menge Rhodium, bzw. Phosphor, umgerechnet.

Tabelle 3-4 ICP-Daten aus der Katalysereihe mit 1-Tetradecen;

	Versuch	Rh / mg kg^{-1}	Rh-Verlust / %
20070823b	2	5[1)]	0.52
20070824a	3	4[1)]	0.41
20070825a	4	3[1)]	0.31
20070827a	5	15	1.55
20070828a	6	3[1)]	0.31
20070907a[2)]	12	14	1.44

[1)] Werte liegen an bzw. unter der angegebenen Nachweisgrenze der Analytik, [2)] Phosphorleaching, 10 ppm oder 1.14%

In vier von sechs gemessenen Proben liegt die festgestellte Rhodiumkonzentration in der Probe unter der Nachweisgrenze von 5 ppm. Nur in zwei Fällen, nach Katalyse 5 und 12 werden höhere Konzentrationen von 15 bzw. 14 ppm gemessen. Da teilweise zwischen den Versuchen und den extern durchgeführten ICP Messungen ein Zeitraum von mehreren Monaten liegt, ist vermutlich bei diesen Proben bereits ein Teil der Probe verdampft, so dass sich die Katalysatorreste aufkonzentrieren. Bezogen auf die eingesetzte Menge liegt der Verlust nach jeder Katalyse bei durchschnittlich 0.76%, ohne Berücksichtigung der beiden „Ausreißer“ bei 0.39%. Das Phosphorleaching konnte nur bei der letzten Probe gemessen werden. Der Verlust liegt im gleichen Bereich wie beim Rhodium.

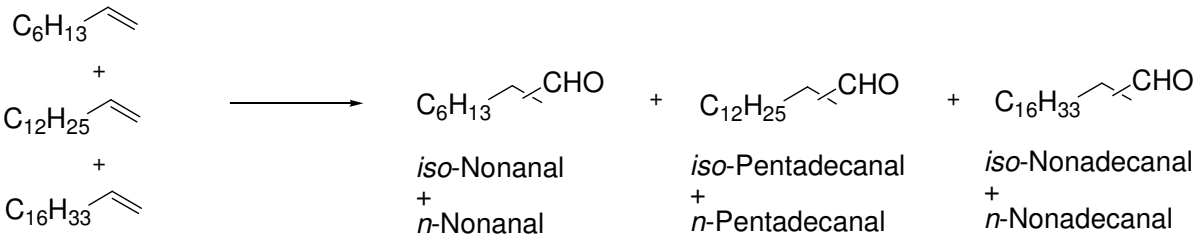
Nach den Experimenten mit 1-Tetradecen sind die Heterogenisierungs-Vorversuche abgeschlossen. Zunächst kann festgestellt werden, dass grundsätzlich alle Systeme in CO_2 als Reaktionsmedium aktiv sind. Das gilt für die silikabasierten Träger Trisopor 50 und Trisopor 137, aber ebenso für die beiden Ionentauscherharze Dowex Marathon A 2 und Amberlyst 26 OH. Im Vergleich der beiden Trägersysteme zeigt sich, dass der $[HRhCO(TPPTS)_3]$-Komplex auf den Ionentauschern deutlich besser immobilisiert wird. Die besten Ergebnisse werden mit dem Träger Amberlyst 26 OH erzielt. Anhand der drei Substrate 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen können die Systeme bei unterschiedlichen Olefinlöslichkeiten in der CO_2-Phase untersucht werden. Alle drei Substrate werden an den Katalysatoren umgesetzt. In den Untersuchungen wird allerdings in allen Fällen Katalysatorleaching und eine Oxidation des Katalysators im Verlauf der Katalysereihen beobachtet. Die bislang erzielten TON und TOF sind ebenfalls sehr niedrig.

Im nächsten Abschnitt werden statt der Einzelsubstrate Olefinmischungen eingesetzt. An diesen soll untersucht werden inwieweit sich mit den Systemen eine Substratselektivität anhand der Substratkettenlänge erzielen lässt. Durch Modifikation des Versuchssetups werden zudem die Einflüsse der Reaktionstechnik und Reaktionsführung auf die Katalysatorstandzeit, die TON und die TOF evaluiert.

3.2.4.2 Repetitive batch Experimente mit Multikomponentenmischungen

Experimente mit einem Dreistoffgemisch aus 1-Octen 1-Tetradecen und 1-Octadecen

Die erste Versuchsreihe zur Untersuchung des in Abbildung 3-9 auf S. 66 skizzierten Zweiphasenkonzepts auf dessen Substratselektivität anhand der Kettenlänge wird mit einem Dreistoffgemisch aus 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen durchgeführt (Schema 3-6). Das Stoffmengenverhältnis der Komponenten ist:
2.4(1-Octen) : 1.6(1-Tetradecen) : 1(1-Octadecen).



Schema 3-6 Hydroformylierung von 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen

An dieser Substratmischung soll erstmals nachgewiesen werden, dass alleine durch Veränderung des CO_2 Drucks die Substratselektivität gesteuert werden kann. Reaktionstechnisch gibt es zunächst keine weiteren Veränderungen. Die Katalyseergebnisse aus einer Versuchsreihe mit dieser Olefinmischung sind in Abbildung 3-23 nicht chronologisch, sondern nach CO_2 Druck geordnet angegeben. Die Datenpunkte sind zur Veranschaulichung durch gepunktete Linien verbunden.

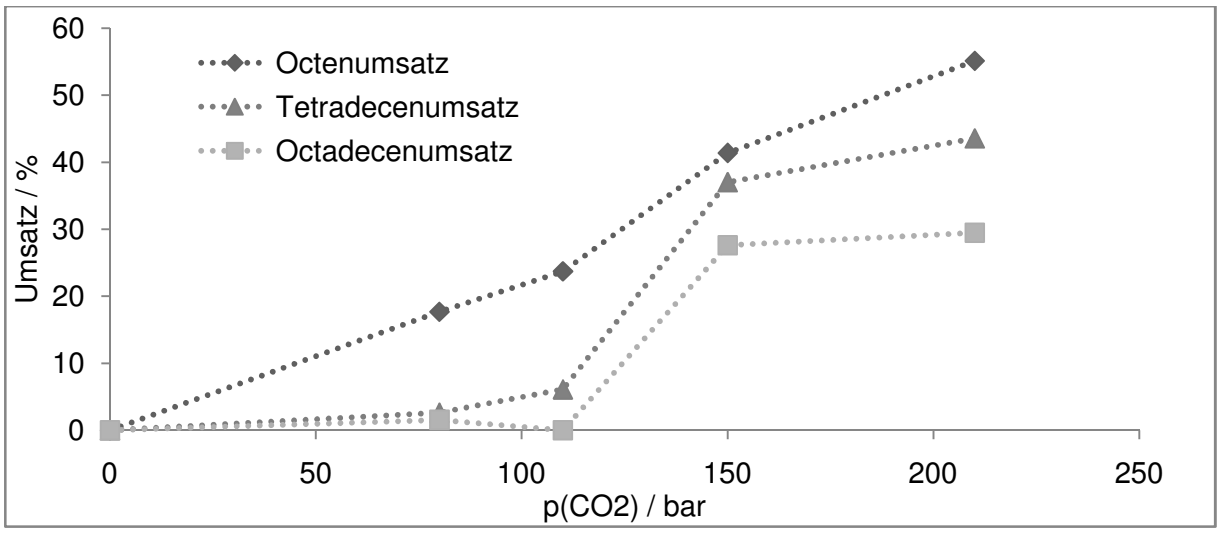


Abbildung 3-23 Einzelumsätze in Abhängigkeit vom CO_2 Druck; $p(CO/H_2)$: 20 bar, T: 80 °C, t: 24 h, weitere Parameter im Anhang unter Katalysereihe 20071203a

Ohne CO_2 findet auch bei Verwendung des Dreistoffgemischs keine Reaktion statt. Damit ist die Trennung von Katalysator und Substrat gezeigt. Durch Zugabe von CO_2 als Reaktions-

medium wird bei 80 bar das 1-Octen zu 17.7% umgesetzt. Der Umsatz der anderen Substrate liegt bei 2.6% (Tetradecen) bzw. 1.5% (Octadecen). Erst ab etwa 110 bar wird auch das Tetradecen zu 6.1% umgesetzt. Der Umsatz von Octen liegt hier jedoch schon bei 23.7%. Nur das Octadecen wird auch bei diesem Druck kaum messbar hydroformyliert. Bei 150 bar CO_2 ist der Umsatz bei allen drei Substraten stark angestiegen. Octen und Tetradecen werden mit ca. 50% etwa gleich stark umgesetzt, wobei auch das Octadecen zu 35.8% hydroformyliert wird. Diese Versuchsreihe belegt, dass in diesem System abhängig vom CO_2-Druck selektiv 1-Octen aus einer Mischung dreier α-Olefine hydroformyliert werden kann. Die Trennung von 1-Tetradecen und 1-Octadecen scheint jedoch schwierig.

In Bezug auf die Stabilität des Katalysators werden zunächst *n/ iso*-Verhältnisse der einzelnen Produktgruppen im Laufe der Versuchsreihe analysiert. In Tabelle 3-5 sind die entsprechenden Werte den Versuchsnummern gegenübergestellt. Zur Untersuchung der Geschwindigkeit des Systems werden über die TON jeweils die TOFs berechnet. Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 3-5 den jeweiligen Experimenten zugeordnet.

Tabelle 3-5 *n/ iso*-Verhältnisse, TON und TOF aus der Versuchsreihe mit dem Dreistoffgemisch

Versuch	$p(CO_2)$	*n/iso*-Nonanal	*n/iso*-Pentadecanal	n/iso-Nonadecanal	TON	TOF
20071206a	0				-	-
20071203a	0				-	-
20080310a	80	3.35	3.09	3.20	41	2
20080305b	110	3.31	2.61		56	2
20080307a	148	3.35	2.95	3.48	260	11
20071204a	150	3.22	2.98	3.18	198	8
20071210a	198	3.54	2.87	3.27	136	6
20071213a	200	3.42	2.78	3.67	79	3
20071211a	203	3.65	3.07	3.64	91	4
20071218a	210	3.08	3.35	4.21	241	10
20071216a	210	3.56	4.43	3.01	162	7

In allen Versuchen liegt die Selektivität des Katalysators in dem für $[HRhCO(TPPTS)_3]$ typischen Bereich von 3. Bis zur letzten Katalyse ist keine signifikante Abnahme der Selektivität nachzuweisen. Die TOFs erreichen in der Spitze Werte bis 10 h^1. Ein späterer Wechsel des Autoklavensystems soll zeigen, dass die TOF durch den Versuchsaufbau und nicht das Konzept selbst limitiert ist.

Das Katalysatorleaching wird mit ICP Analytik beurteilt. Dabei werden sechs repräsentative Produktproben auf Rhodium und erstmals auch durchweg auf Phosphorgehalt untersucht. Einen Überblick der ICP Daten gibt Tabelle 3-6.

Tabelle 3-6 ICP-Daten aus Messungen von Proben der Experimente mit dem Dreistoffgemisch

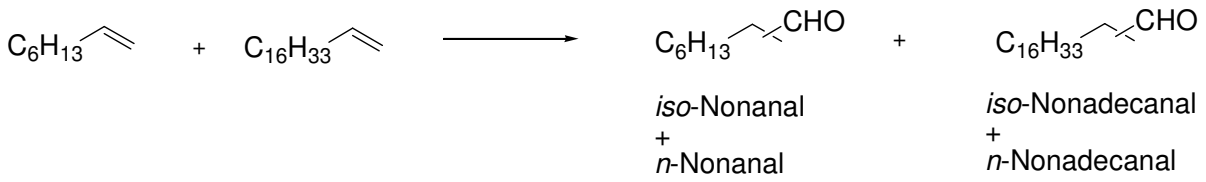
	Versuch	Rh / ppm	Rh-Verlust / %	P / ppm	P-Verlust / %
20071206a	2	7	0.82	6	0.78
20071210a	3	5[1)]	0.59	4[1)]	0.52
20071211a	4	14	1.64	13	1.69
20071213a	5	16	1.88	11	1.43
20071216a	6	5[1)]	0.59	4[1)]	0.52
20071218a	7	8	0.94	10	1.30

[1)] Werte an, bzw. unterhalb der Nachweisgrenze von 5 ppm

Die in den Produktlösungen feststellbaren Katalysatorkonzentrationen liegen meist an der Nachweisgrenze oder knapp darüber. Im Mittel liegt der Rhodiumverlust bezogen auf die eingesetzte Menge bei 1.07% und der Verlust des Phosphinliganden bei 1.04% pro Versuchsdurchlauf. Die Versuchsreihe mit dem Dreistoffgemisch 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen zeigt, dass eine Selektivität anhand der Substratkettenlänge durch Variation des CO_2-Drucks möglich ist. Außerdem wird in diesem System nur geringes Katalysatorleaching beobachtet. Dazu werden sowohl die *n/ iso*-Selektivitäten, als auch ICP-Analytik herangezogen. Die Aktivität des Systems ist mit ca. 10 h^{-1} in der Spitze noch sehr gering.

Experimente mit einem Zweistoffgemisch aus 1-Octen und 1-Tetradecen

Das Dreistoffgemisch aus dem vorangegangenen Abschnitt erweist sich für anfängliche Tests als zu komplex. Grundsätzlich kann gezeigt werden, wie in Abhängigkeit des CO_2-Drucks selektiv zunächst Octen und dann die folgenden Olefine umgesetzt werden. Allerdings sind die Übergänge sehr eng und lassen wenig Spielraum für Parametervariation. Auch die eingesetzte Reaktionstechnik stellt immer noch ein großes Hindernis für Reproduzierbarkeit, schnelle Reaktion und geringes Katalysatorleaching dar. In den folgenden Katalysen wird der Versuchsaufbau entsprechend Variante 3 in Abschnitt 5.3.2.2 verwendet. Der Katalysator wird in eine beidseitig verschließbare Kartusche eingeführt (Abbildung 3-14, S. 70) und das Substrat über eine HPLC-Pumpe durch ein Bodenventil in den Reaktor gepumpt. Damit kann der Autoklav entspannt werden, ohne dass Katalysatormaterial in Verbindungen und Ventile ausgetragen wird. Auch ein Öffnen des Reaktors zur Entnahme des Produkts, oder der Zugabe von frischem Substrat wird überflüssig. Beides wird über das Bodenventil mit deutlich vermindertem Risiko der Kontamination mit Luft ein, bzw. ausgeschleust. Es werden in der folgenden Katalysereihe 1.1 10^{-2} mmol Katalysator und 6.31 mmol einer Substratmischung aus 1-Octen und 1-Octadecen im Stoffmengenverhältnis 1:1 eingesetzt (Schema 3-7).



Schema 3-7 Hydroformylierung von 1-Octen und 1-Octadecen

In Abbildung 3-24 sind die Umsätze der einzelnen Substrate gezeigt. Zur Veranschaulichung sind die Messpunkte durch Linien miteinander verbunden. Die korrespondierenden *n/ iso*-Verhältnisse, sowie TON und TOF sind dem jeweiligen CO_2 Druck der Reaktion in Tabelle 3-7 gegenübergestellt.

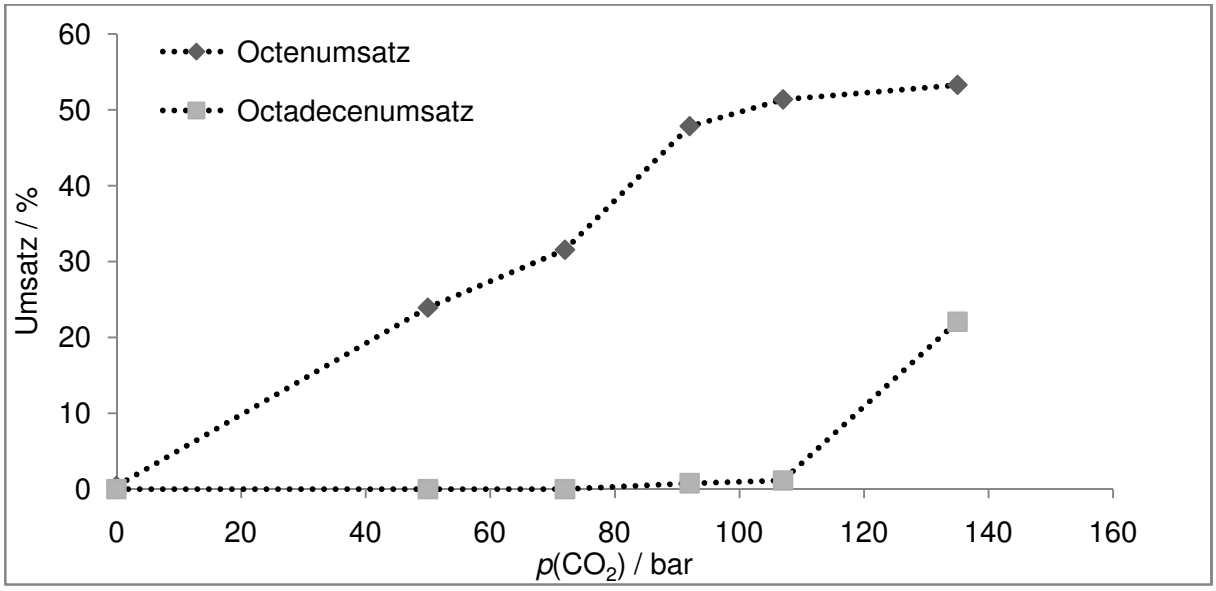


Abbildung 3-24 Umsätze der Einzelsubstrate in Abhängigkeit des CO_2 Drucks; 6.31 mmol Substrat, Substrat/Kat: 550, SynGas/Substrat: 1.3, *p*(CO/H_2): 20 bar, *T*: 80 °C, *t* 24 h

Die Ergebnisse zeigen, dass das entwickelte Zweiphasensystem allein durch Variation des CO_2 Druck selektiv aus dem Zweistoffgemisch 1-Octen umsetzen kann.

Erwartungsgemäß ist ohne CO_2 kein Umsatz zu beobachten. Bei 50 bar CO_2 liegt der Umsatz von 1-Octen bereits bei 23.9%. Das 1-Octadecen wird dabei noch nicht umgesetzt. Bis zu einem CO_2 Druck von 100 bar kann der Umsatz von 1-Octen auf 51.4% gesteigert werden, ohne dass 1-Octadecen umgesetzt wird. Erst unter höheren Drücken wird auch das zweite Substrat hydroformyliert. Die Gesamtaktivität des Systems scheint begrenzt zu sein. Der Umsatz von 1-Octen flacht im Bereich von 120 bar bis 150 bar ab. Die dargestellten Ergebnisse der Katalysereihe zeigen, dass mit dem neuen Versuchsaufbau wesentlich mehr Experimente innerhalb einer Katalysereihe möglich sind.

Die Stabilität des Systems wird anhand der Veränderung der *n/ iso*-Selektivitäten und durch ICP Analytik der Produktproben beurteilt. Die in Tabelle 3-7 aufgeführten Werte für die Selektivität zu den linearen Aldehyden liegen entsprechend den vorangegangenen Katalysereihen, wieder im für diese Systeme typischen Bereich von 3. In Tabelle 3-8 sind die Daten aus

der ICP Analytik aufgeführt. Aus den Umsätzen und Versuchsdauern wurden auch TON und TOF berechnet, die ebenfalls in Tabelle 3-7 angegeben sind.

Versuch	$p(CO_2)$ / bar	*n/ iso*-Nonanal	*n/ iso*-Nonadecanal	*TON*	*TOF*
20080314b	0			3	-
20080317b	50	2.73		137	6
20080318c	72	2.97		181	8
20080319b	92	2.96		274	11
20080326a	107	2.73		294	12
20080327a	135	2.93	2.46	306	13

Tabelle 3-7 Selektivitäten zum linearen Aldehyd im Verlauf der Katalysereihe

Die *n/ iso*-Selektivitäten liegen zwischen 2.7 und 2.9 für die Produkte des 1-Octens. Die Werte zeigen keinen Trend, sondern bleiben in einer Schwankungsbreite von 0.3 konstant. Auch die farblosen Proben deuten auf einen stabilen Katalysator hin.
Die in dieser Katalysereihe maximal erreichbare TON liegt mit 306 noch 44.3% unter dem theoretischen Maximum von 550. Auch die maximale TOF stellt mit 13 h^{-1} keine wesentliche Verbesserung zu den vorangegangenen Systemen dar. Zur Erhöhung der Aktivität muss das System grundlegend verändert werden. Diese Änderungen werden durch Wechsel von 20 mL Autoklaven auf 100 mL Autoklaven mit optimierter Durchmischung realisiert.

Tabelle 3-8 Daten aus der ICP-Analytik zum Katalysatorleaching

Experiment	Versuch	Rh / ppm	Rh-Verlust / %	P / ppm	P-Verlust / %
20080314b	1	<1	< 0.10	10	1.14
20080317b	2	<1	< 0.10	6	0.69
20080318c	3	<1	< 0.10	7	0.80
20080319b	4	<1	< 0.10	5	0.57
20080326a	5	<1	< 0.10	5	0.57
20080327a	6	<1	< 0.10	9	1.03
20080328a	7	<1	< 0.10	5	0.57

Trotz eines empfindlicheren Messverfahrens kann bis zur Nachweisgrenze von 1 ppm kein Rhodium in den Proben mehr nachgewiesen werden. Nur beim Phosphorleaching werden Konzentrationen im Bereich von 5 bis 10 ppm in den Proben gemessen. Die geänderte Zugabe des Substrats und Probenahme zeigt durch diese Daten deutlich ihre Vorteile. Das Leaching, sowohl bezogen auf Rhodium, als auch auf Phosphor kann deutlich reduziert werden. Im Mittel werden maximal 0.1% Rhodium bzw. 0.77% Phosphinligand in jeder Katalyse ausgetragen.

Diese Versuchsreihe zeigt, dass aus dem Zweistoffgemisch 1-Octen und 1-Octadecen selektiv das 1-Octen mit dem Zweiphasenkonzept hydroformyliert werden kann. Die Trennung der Umsetzung beider Olefine ist über einen Druckbereich von ca. 50 bar nach Beginn der signifikanten Umsetzung des 1-Octens realisierbar. Das Katalysatorleaching liegt an, bzw. unterhalb der Nachweisgrenze. Die TOF bleibt unverändert im Bereich von 10 h^{-1}.

Die Versuchsergebnisse aus den Katalysen in den 20 mL Autoklaven belegen deutlich, dass das skizzierte Zweiphasensystem die gestellten Anforderungen erfüllen kann. Dennoch gibt es einige gravierend Nachteile, die durch einen verbesserten Versuchsaufbau optimiert werden müssen. Große Herausforderungen bestehen vor allem bezüglich der noch geringen TOFs und der Reproduzierbarkeit. Auch die Standzeit und damit Verbunden das Katalysatorleaching sollen trotz vielversprechender Ausgangslage weiter optimiert werden. Ein besonderer Nachteil gerade in Bezug auf die Reaktionsverfolgung ist die Tatsache, dass aus den kleinen Autoklaven während der Reaktion keine Proben entnommen werden können. Der in Abschnitt 5.3.2.3 vorgestellte 100 mL Autoklav in Variante B, auf dessen Rührwelle zwei Körbe zur Positionierung des Katalysators gesteckt sind, ist ein erster erfolgreicher Ansatz zur Beseitigung dieser Einschränkungen.
Als Substrat wird in allen folgenden Katalysen einen Mischung aus 1-Octen und 1-Octadecen im Stoffmengenverhältnis 1:1 eingesetzt. Das Katalysatorsystem ist Amberlyst 26 OH mit [$HRhCO(TPPTS)_3$].
In einem ersten Versuch wird die grundsätzliche Eignung des neuen Versuchsaufbaus (Abbildung 5-7, S. 125) getestet. Dabei werden über einen Zeitraum von 24 h während der Reaktion Proben entnommen und neben dem Umsatz auch der Druckverlust untersucht. Es wird die Rührwelle mit zwei Körben eingesetzt. Der Katalysator wird in den oberen Korb der Rührwelle gefüllt, der untere bleibt leer. Dies ist in Abschnitt 3.2.3.2 auf S. 70f. beschrieben. Als Katalysator werden verschiedene Chargen mit 7.5% RhTPPTS auf Amberlyst eingesetzt. Die Gesamtmenge liegt bei 1.0 g. Die Menge aktiver Spezies entspricht 3.79 10^{-2} mmol. Es werden 20.97 mmol der Substratmischung und 20 bar Synthesegas zugeben. Der CO_2-Druck wird auf 160 bar eingestellt. Durch den hohen Druck soll gewährleistet werden, dass beide Substrate zügig umgesetzt werden. Ziel ist hier die grundsätzliche Eignung des Versuchsaufbaus zu bewerten. Die selektive Umsetzung ist Gegenstand der darauf aufbauenden Versuche mit diesem Setup. Die Resultate sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Umsatz/Zeitkurve der einzelnen Substrate ist in Abbildung 3-25 gezeigt.

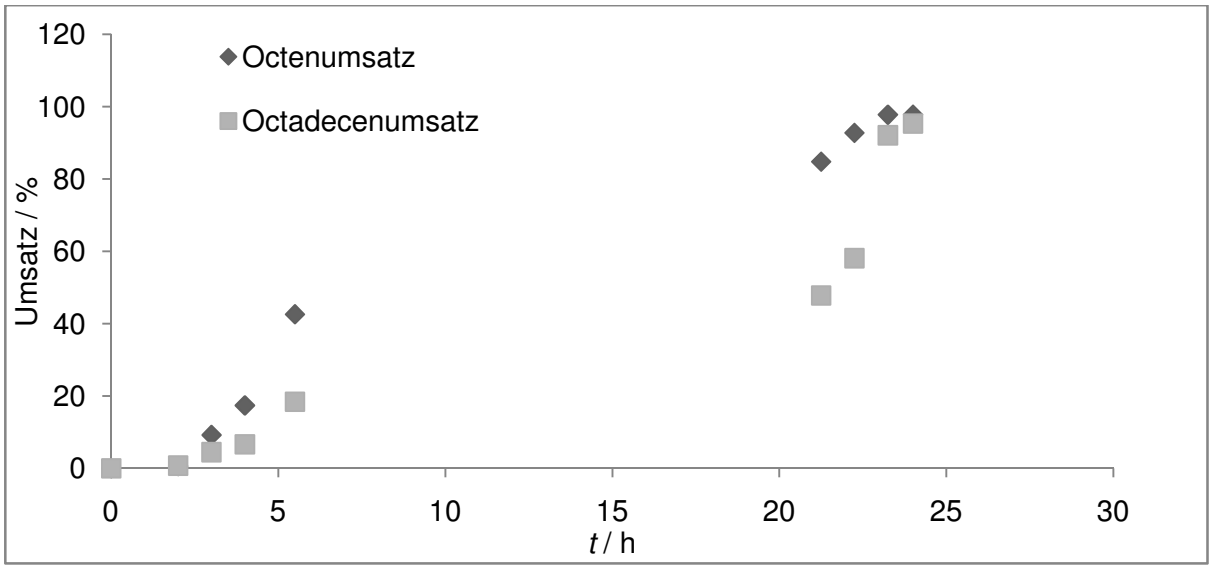


Abbildung 3-25 Umsatz/Zeitkurve; 21 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Kat: 550, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat: 2, SynGas: 20 bar, CO_2: 160 bar, T: 80 °C, *t*: 24 h

Mit dem neuen Versuchsaufbau werden nach 24 h beide Substrate annähernd vollständig umgesetzt. Der Umsatz von Octen steigt innerhalb der ersten 5 Stunden stark an und erreicht dabei über 40%. Das Octadecen ist zu diesem Zeitpunkt nur zu knapp 20% umgesetzt. Über Nacht hat sich der Umsatz nach etwa 22 h bei Octen auf über 80% gesteigert. Die große Zahl der Proben verursacht jedoch Schwankungen im Umsatz. In späteren Versuchen muss daher die Zahl der Proben und damit der Eingriff in das Reaktionssystem minimiert werden. Die *n/iso*-Verhältnisse für Nonanal liegen im Bereich von 3 mit fallender Tendenz und die von Octadecanal im Bereich von 2.5.(Tabelle 3-9).

Tabelle 3-9 Selektivitäten zum linearen Aldehyd im Verlauf der Katalysereihe

Probe	$p(CO_2)$ / bar	*n/ iso*-Nonanal	*n/ iso*-Nonadecanal	TON	TOF
0	160			0	0
1	160		2.34	4	2
2	158	3.42	2.49	38	13
3	157	3.16	2.52	66	17
4	155	3.17	2.75	168	31
5	153	2.86	2.74	366	-
6	153	2.77	2.64	417	-
7	152	2.62	2.06	524	-
8	150	2.56	2.06	533	-

Korrespondierend zur Umsatz Zeit Kurve wird nach 24 h annähernd eine TON von 533 erreicht. Die TOF steigt innerhalb der ersten 5 h auf ein Maximum von 30.6 h^{-1} an. Durch die

Probenahme verliert der Reaktor stetig Druck. Der Druckverlust über die Zeit ist in Abbildung 3-26 dargestellt.

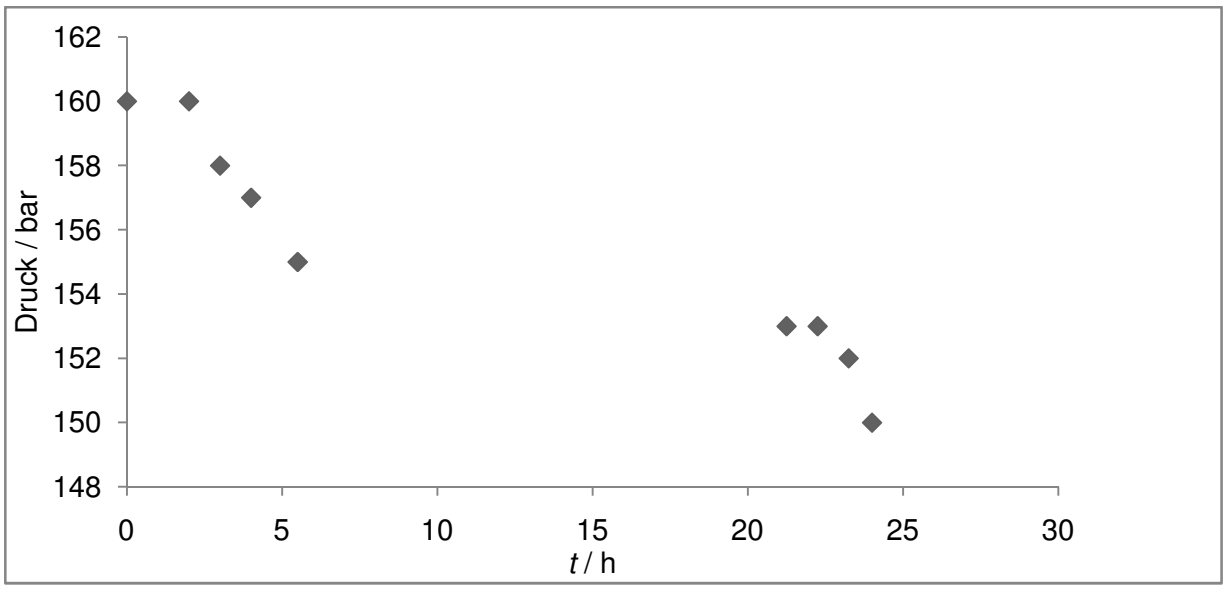


Abbildung 3-26 Druckverlust durch Probenahme; Versuchsbedingungen siehe Abbildung 3-25

Der auf die Probenahme zurückzuführende Druckverlust entspricht mit 10 bar 6.25% des Gesamtdrucks. Im Hinblick auf die Beeinflussung der Reaktion ist der Druckverlust zu vernachlässigen, allerdings nimmt die Substratmenge im Reaktor deutlich ab, da mit jeder Probe ca. 0.4 mL Substanz dem System entnommen werden. Zudem zeigt sich hier ein technisches Problem. Damit der Druckverlust möglichst gering ausfällt muss das Probenvolumen klein gehalten werden. Nur über kleine 1/16“-Nadelventile und entsprechende Kapillaren kann an dieser Stelle ein kleines Volumen im Bereich 0.2 mL realisiert werden (mit Spülvorgang 2 x 0.2 mL = 0.4 mL). Das Ventil und die Kapillare stellen aber eine gefährliche Sollbruchstelle dar und müssen deshalb ersetzt werden. In den folgenden Experimenten werden ein 1/8“-Kugelhahn mit entsprechender Kapillare eingesetzt. Das Totvolumen im Ventilsitz beträgt ca. 0.6 mL. Damit reduziert sich die Zahl möglich Proben auf 4 bis maximal 5 pro Versuch.

Der erste Versuch mit dem neuen Autoklaven erweist sich als Schritt in die richtige Richtung. Es können während der Reaktion mehrere Proben entnommen werden und die TOF steigt im Vergleich zu den vorangegangenen Studien im Mittel um den Faktor zwei. Bedingt durch die hohe Zahl der entnommenen Proben ist die erzielte Umsatzkurve nicht repräsentativ.

In weiteren Experimenten sollen daher analog zu den Katalysereihen in den 20 mL Autoklaven Katalysatorstandzeit, -leaching und Aktivität, vor allem aber die Selektivität bei Substratmischungen mit dem neuen Versuchsaufbau untersucht werden. Der Aufbau entspricht der Beschreibung in Abschnitt 5.3.2.3. Der Katalysator wird in den Korb auf der in Abbildung 3-16 auf S. 72 gezeigten Rührwelle gefüllt. Durch den Sternrührer am unteren Ende der Wel-

le sollen die Durchmischung und der Stoffaustausch zwischen Substrat und CO_2-Phase deutlich verbessert werden. Die neu zwischen Katalysatorkorb und Rührer eingebrachte Teflonscheibe verhindert bei hohen Drehzahlen, dass Substrat in den Katalysatorkorb spritzt. In den folgenden Experimenten werden 1.056 g Katalysator verwendet (4.88% RhTPPTS auf Amberlyst 26 OH). Das entspricht 2.64 10^{-2} mmol aktiver Spezies. Als Substrat werden jeweils 41.94 mmol einer Mischung von 1-Octen und 1-Octadecen im Stoffmengenverhältnis 1:1 eingesetzt. Es werden konstant 20 bar Synthesegas zugegeben. Die CO_2 Menge, sowie die Rührerdrehzahl sind variabel. Nach Beginn der Katalyse bleibt der Reaktor über den Zeitraum der Versuchsreihe konstant auf Reaktionstemperatur.

Durch Variation der CO_2 Menge soll die Selektivität des Systems in Bezug auf die Substratkettenlänge gezeigt werden. In Abbildung 3-27 sind die Umsätze der beiden Substrate in Abhängigkeit des CO_2-Drucks aufgetragen.

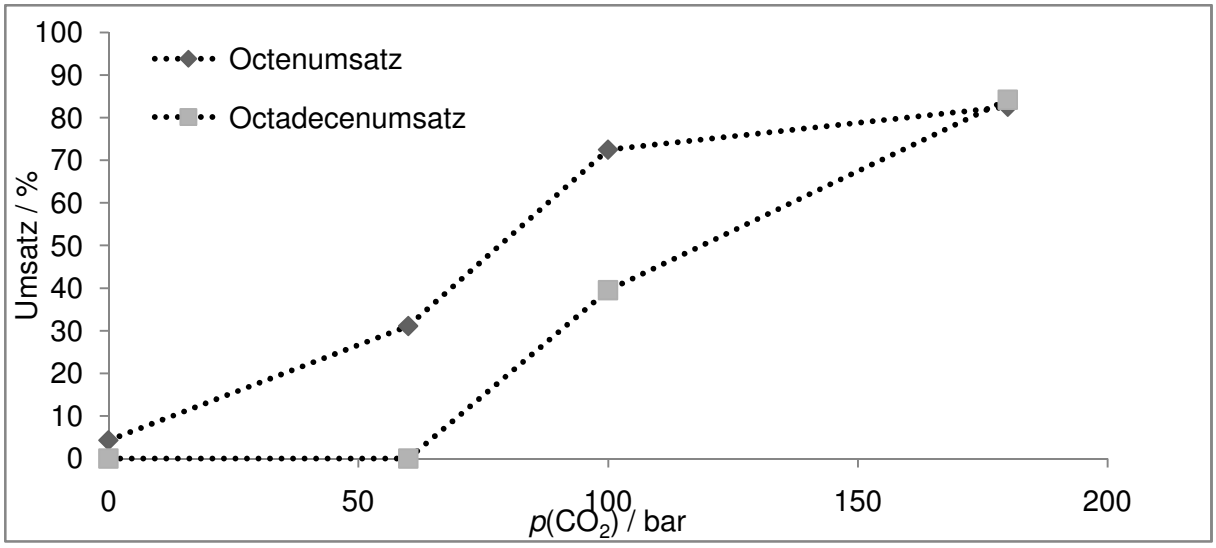


Abbildung 3-27 Umsatzabhängigkeit vom CO_2-Druck; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Kat: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat: 2, SynGas: 20 bar, *t*: 24 h

Die Messergebnisse zeigen erwartungsgemäß, dass ohne CO_2 keine Reaktion stattfindet. Eine leichte Aktivität bezüglich des Octens ist auf Blindaktivität des Reaktors zurückzuführen. Bei 60 bar CO_2 wird das Octen zu 31.13% umgesetzt, das Octadecen jedoch nicht. Die CO_2-Phase ist bei 60 bar noch nicht überkritisch löst aber dennoch bereits einen Teil des Octens. Durch Erhöhung des CO_2-Drucks auf 100 bar steigt der Octenumsatz auf 72.5%. Auch Octadecen wird unter diesen Bedingungen zu 39.5% umgesetzt. Die CO_2-Phase ist unter diesen Bedingungen bereits überkritisch. Durch weitere Erhöhung des CO_2 Drucks auf 180 bar werden beide Substrate gleich schnell (~ 83%) umgesetzt. Auch bei deutlicher Verbesserung des Massentransfers durch das neue Setup lässt sich durch Variation des CO_2-Drucks selektiv das Octen unter Bedingungen hydroformylieren, bei gerade eben das Octadecen nicht umgesetzt wird. Die *n/ iso*-Selektivitäten liegen in einem für das System

[HRhCO(TPPTS)$_3$] typischen Bereich von 3 (Tabelle 3-10). Die Reaktion wird also über den Rhodiumphosphinkomplex und nicht über den unmodifizierten Rhodiumcarbonylkomplex katalysiert. Die TOF liegt abhängig vom CO_2-Druck im Maximum bei 65 h^{-1}. Damit ist im Vergleich zu den Versuchen in den 20 mL Autoklaven eine Steigerung um den Faktor 6 erreicht worden.

Tabelle 3-10 ***n/ iso* Selektivitäten im Verlauf der Katalysereihe**

Versuch	$p(CO_2)$ / bar	*n/ iso*-Nonanal	*n/ iso*-Nonadecanal	TON	TOF
20080611b	0	1.52		34	0
20080612a	60	2.88	2.14	244	12
20080616a	100	3.12	3.15	879	44
20080617a	180	3.09	2.98	1307	65

Proben aus den ersten sieben Versuchen der Katalysereihe werden mit ICP Analytik auf Rhodium und Phosphorleaching untersucht. Die Versuche 20080619a und 20080620a sind Teil des folgenden Abschnitts. Die gemessenen Konzentrationen werden bezogen auf die in den Katalysen eingesetzten Mengen in prozentuale Verluste umgerechnet. Die Messdaten und berechneten Rhodium, bzw. Phosphinverluste sind in Tabelle 3-11 aufgeführt.

Tabelle 3-11 **ICP-Daten zum Rhodium und Phosphorleaching**

Experiment	Versuch	Rh / mg kg^{-1}	Rh-Verlust / %	P / mg kg^{-1}	P-Verlust / %
20080611b	1	[1)]<1	[1)]<0.22	[1)]<2	[1)]<0.63
20080612a	2	[1)]<1	[1)]<0.22	[1)]<2	[1)]<0.63
20080616a	3	[1)]<1	[1)]<0.22	[1)]<2	[1)]<0.63
20080617a	4	4	0.88	29	9.15
20080619a	6	[1)]<1	[1)]<0.22	4	1.26
20080620a	7	2	0.44	27	8.52

[1)] Oberwerte, da unterhalb der Nachweisgrenze

Die Produktlösungen aller Proben sind klar. In den ersten drei Katalysen liegen Rhodium und Phosphinleaching unterhalb der Nachweisgrenze. In den folgenden Versuchen ist vor allem leichtes Phosphinleaching aber auch Rhodiumleaching zu beobachten. Bezogen auf die eingesetzten Mengen werden nachweisbar fast 20% des Phosphors und 1.3% des Rhodiums ausgetragen. Auffällig ist, dass das Leaching erst nach der dritten Katalyse einsetzt und im Verhältnis wesentlich mehr Phosphinligand ausgetragen wird. Eines der wesentlichen Probleme in der Katalyse mit auf Ionentauschern geträgerten Phosphinkomplexen ist die Empfindlichkeit solcher Systeme gegenüber Oxidation. Schon kleinste Spuren Sauerstoff im

Substrat führen zur Zerstörung des Katalysators. In den Experimenten sind An- und Abklemmen der Substratleitung an den Autoklaven eine mögliche Quelle für eindringenden Sauerstoff. Ist einmal das Phosphin oxidiert wird das Rhodium nicht mehr komplexiert. Dadurch, dass das Rhodium nicht in freier Lösung, sondern tief im Ionentauscher sitzt, kann es jedoch von freien Liganden abgefangen werden. Das Rhodiumleaching selbst ist deshalb zunächst sehr gering. Die Bestimmung der Vorbeladung des Trägers mit Rhodium und Phosphor wird über Elementaranalyse durchgeführt. Der Verlust kann aber nur unzureichend genau über diese Methode bestimmt werden. Die Träger lassen sich gerade durch Kontamination mit Substrat und Produkt, bzw. durch unterschiedlichen Wassergehalt nicht in den Ursprungszustand versetzten.

Die bisherigen Versuche mit dem 100 mL Belegen, dass auch hier die Substratselektivität in Abhängigkeit des CO_2-Drucks erreichbar ist. Zudem ist das Katalysatorleaching sehr gering und die Selektivität des Katalysators zu linearen Aldehyden bleibt über die Versuchsreihe hinweg annähernd konstant. Die Werte der TOF zeigen außerdem eine deutliche Verbesserung zu den Experimenten in vorangegangenen Versuchsaufbauten.

Die Untersuchungen zur Selektivität und des Katalysatorleachings sind nun abgeschlossen. Abschließend sollen die TOFs des Systems und in diesem Zusammenhang der Einfluss von Wasser untersucht werden. Die Reaktionen werden über die Zeit bei konstanten CO_2-Drücken untersucht. Dazu werden die maximalen TOF bei 60, 100 und 180 bar CO_2-Druck miteinander verglichen. Bei 60 und 100 bar CO_2 werden zudem verschiedene Experimente durchgeführt, in denen die Katalysatoren teilweise zur Reinigung nach den Versuchen mit *sc*CO_2 extrahiert, oder zur Aktivierung mit Wasser behandelt werden.

Die TOF in Abhängigkeit von der Zeit bei 60 bar CO_2 sind in Abbildung 3-28 gezeigt. Experiment 20080612a ist als erster Versuch der Reihe das Referenzexperiment.

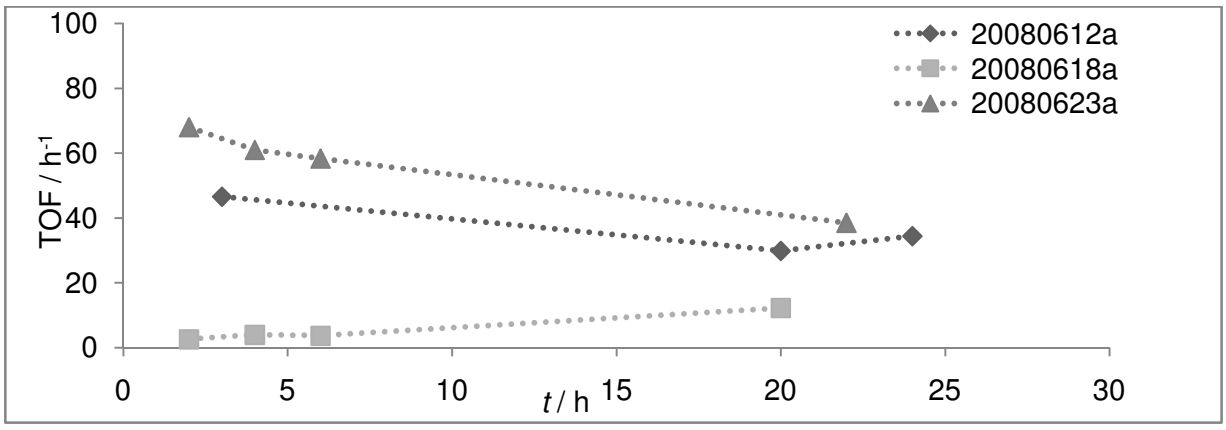


Abbildung 3-28 TOF/Zeit-Kurve bei *p*(CO_2): 60 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Kat: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 20 bar

Im ersten Experiment liegt die maximale TOF bei 47 h^{-1} nach 3 h. Die Reaktion wird nach 20 h beendet und der Katalysator anschließend im Reaktor bei Reaktionstemperatur mit

scCO_2 bei 150 bar über 3 h extrahiert. Aus Vorversuchen hat sich ergeben, dass so das gesamte Substrat und Produktreste vom Träger entfernt werden können. Bei Folgereaktionen im *repetitive batch* Betrieb soll so der Umsatz durch verbliebene Produktreste nicht verfälscht werden. Die Katalyse 20080618a findet direkt im Anschluss an die Extraktion statt. Die maximale TOF von 12 h^{-1} wird erst nach 20 h erreicht In den ersten Stunden liegt sie im Bereich von 4 h^{-1}. In den späteren Leachinganalysen aber auch durch optische Kontrolle der Proben lässt sich ausschließen, dass der Katalysator im vorangegangenen Experiment ausgetragen wurde. Eine Deaktivierung durch Oxidation des Komplexes ist auch unwahrscheinlich, da die *n/ iso*-Verhältnisse der hydroformylierten Produkte in beiden Experimenten konstant bei 3 liegen. Aus der Literatur ist der große Einfluss des Wassergehalts der Ionentauscher in Bezug auf die Aktivität der geträgerten Katalysatoren bekannt. Deshalb werden vor dem folgenden Versuch 20080623a 0.5 mL H_2O (entgast) für 30 min bei Reaktionstemperatur auf den Katalysator im Reaktor einwirken gelassen. Die daraufhin bestimmte TOF liegt bei 68 h^{-1} nach 2 h Reaktionszeit.

Im Vergleich der drei Experimente schwankt die maximale TOF je nach Präparation zwischen 12 und 68 h^{-1}. Durch Zugabe von Wasser kann die Aktivität hier im Maximum um den Faktor 5.6 gesteigert werden. Die Ergebnisse bestätigen, wie wichtig der Wassergehalt für die Aktivität dieser Katalysatorsysteme ist. Eine Reinigung des Trägers durch Extraktion mit *sc*CO_2, aber wahrscheinlich auch mit anderen Lösungsmitteln, entfernt einen Teil des Wassers. Durch Wasser können die Ionentauscher aber erst quellen und der Katalysator dem Substrat zugänglich gemacht werden. Der genaue Wassergehalt auf den beladenen Ionentauschern lässt sich ohne Oxidation des Rhodiumphosphinkomplex kaum bestimmen. Er kann also nur in der Präparation durch Differenzwägung ermittelt werden.

In einer vergleichbaren Versuchsreihe mit drei Experimenten bei einem CO_2-Druck von 100 bar zeigt sich der gleiche Trend (Abbildung 3-29).

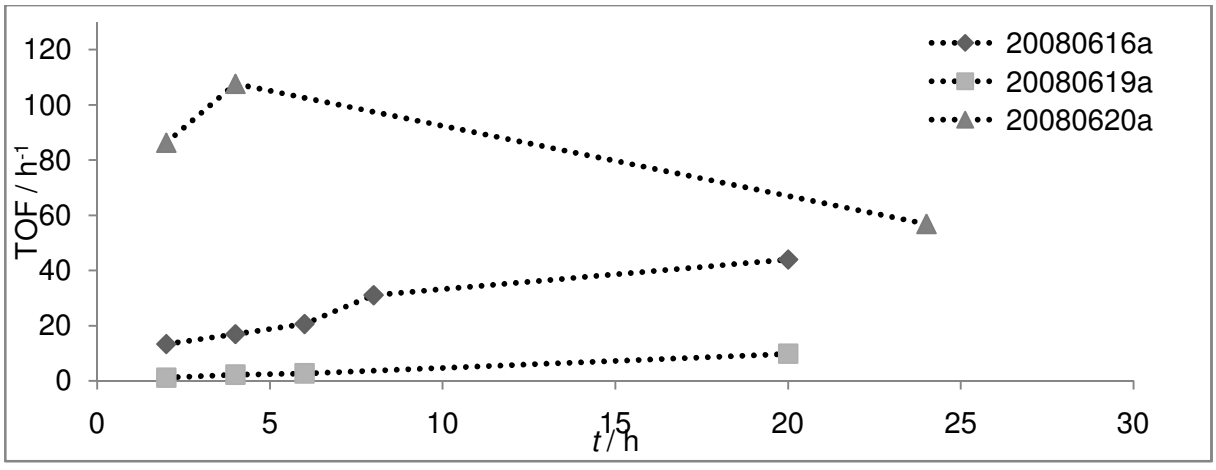


Abbildung 3-29 TOF/Zeit-Kurve bei *p*(CO_2): 100 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Katalysator: 1568, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 20 bar

Experiment 20080616a ist der erste Versuch in der Reihe. Anschließend wird der Katalysator wie bei p = 60 bar mit *sc*CO_2 durch Extraktion gereinigt. Durch Zugabe von Wasser soll der Katalysator vor dem letzten Experiment 20080620a wieder aktiviert werden. Die maximale TOF lieg im ersten Experiment der Reihe bei 44 h^{-1}. Nach der Reinigung mit CO_2 sinkt sie im darauffolgenden Experiment auf maximal 10 h^{-1}. Durch anschließende Behandlung mit Wasser steigt die TOF in der Spitze auf 108 h^{-1}. Die Versuche bestätigen den großen Einfluss des Wassergehalts auf die Aktivität des Systems.

Bei 180 bar CO_2 wird nur noch ein Experiment durchgeführt. Es soll untersucht werden wie sich die Umsätze beider Substrate zueinander und die korrespondierenden *n/ iso*-Verhältnisse im Zeitverlauf verhalten. Unter den Versuchsbedingungen sind beide Substrate ausreichend in der CO_2-Phase löslich, so dass die Porendiffusion der limitierende Faktor sein sollte. Wie bereits aus Abbildung 3-27 ersichtlich werden Octen und Octadecen über die gesamte Reaktionszeit hinweg betrachtet in vergleichbarem Umfang umgesetzt. Der Quotient aus Octen zu Octadecenumsatz ist deshalb in Abbildung 3-30 im zeitlichen Verlauf dargestellt.

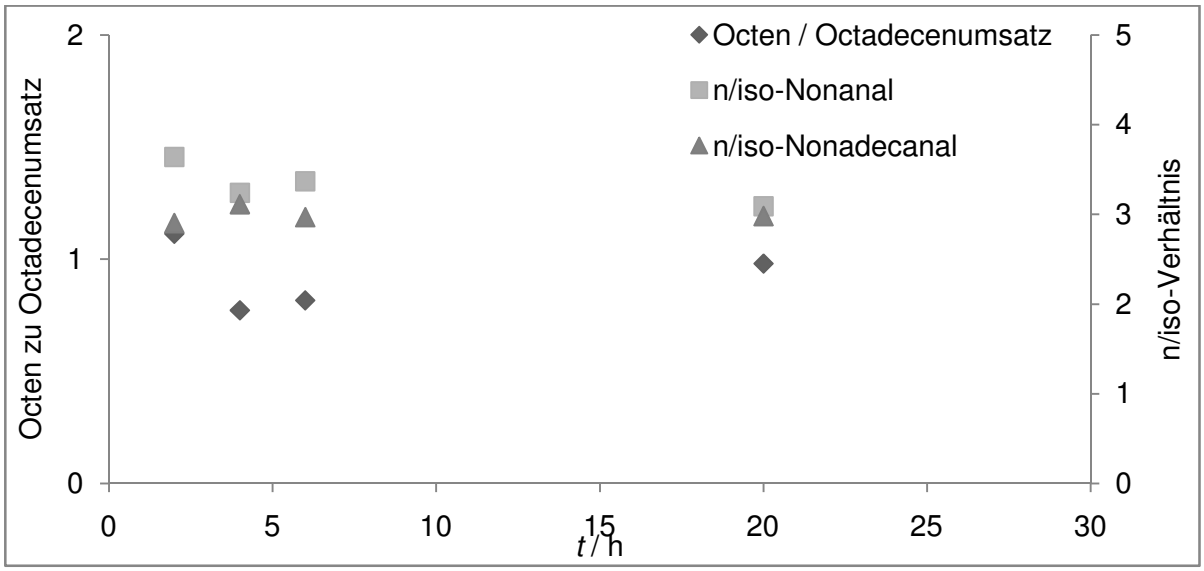


Abbildung 3-30 Octen zu Octadecenumsatz bei *p*(CO_2): 180 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Katalysator: 1568, Ligand/Rhodium: 3, Syn-Gas/Substrat:2, SynGas: 20 bar

Die Ergebnisse zeigen, dass in einem gewissen Schwankungsbereich beide Substrate unter den Reaktionsbedingungen gleich schnell umgesetzt werden. Die Selektivität bei den Versuchen mit niedrigem CO_2-Druck wird also tatsächlich über die Löslichkeit der Olefine in der CO_2-Phase und nicht über den Katalysator gesteuert. Auch die *n/ iso*-Verhältnisse bleiben im Verlauf der Reaktion konstant im Bereich von 3.

In den bisherigen Experimenten wird gezeigt, wie die Änderung des Versuchssetups die TOF und Selektivität des Systems beeinflusst hat. Eine wichtige Frage gerade in Hinblick auf wei-

tere Optimierungsschritte ergibt sich in Bezug auf eine prinzipielle Limitierung der Reaktion. Grundsätzlich müssen bei heterogenen Reaktionen drei limitierende Faktoren in Betracht gezogen werden. Die Limitierung durch Massetransport aus der flüssigen Substratphase in die CO_2-Phase, durch Porendiffusion im Träger an die aktive Spezies und durch die Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators. Eine Limitierung durch die Reaktion selbst ist hier ausgeschlossen, da im homogenen Fall die TOF um ein Vielfaches höher als die hier erreichten Werte liegt. Das System muss also durch den Stoffaustausch zwischen beiden Phasen massetransport oder durch die Porendiffusion im Träger diffusionslimitiert sein. Experimentell sollte sich durch Variation der Rührgeschwindigkeit vor allem der Massetransport beeinflussen lassen. Die Ergebnisse eines solchen Experiments sind in Abbildung 3-31 gezeigt. Die Drehzahl des Rührers wird dabei im Bereich von 0 bis 1500 U min^{-1} variiert. Technisch liegt zurzeit bei 1500 U min^{-1} die Obergrenze, weil der Katalysatorkorb dann nicht mehr stabil auf der Rührwelle sitzt. Als Indikatoren werden TON und TOF betrachtet.

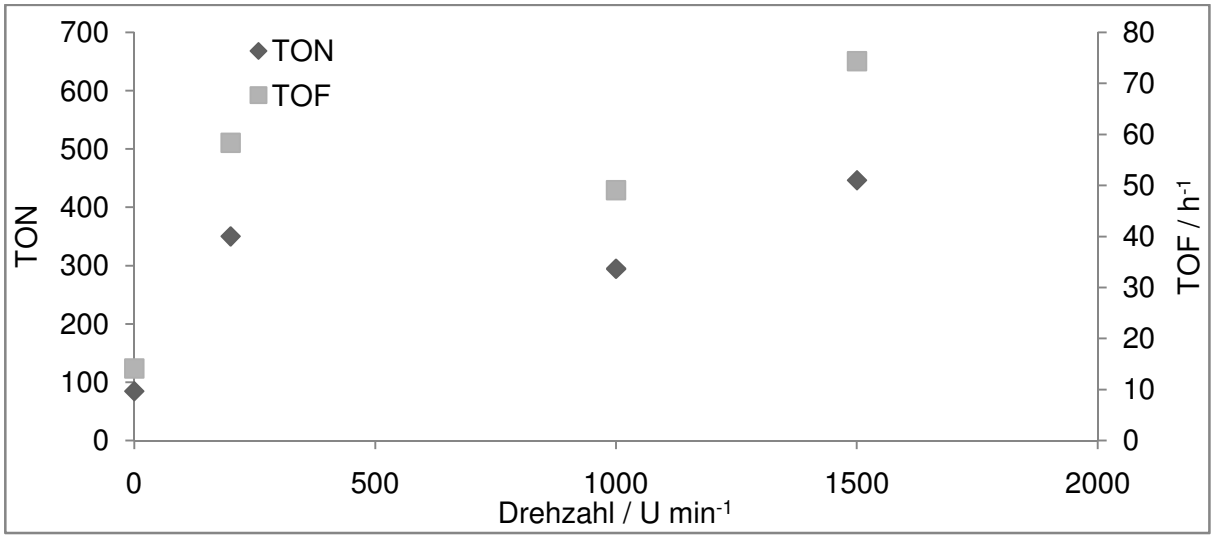


Abbildung 3-31 Drehzahlabhängigkeit der TON und TOF bei $p(CO_2)$: 60 bar; 41.94 mmol Substratmix (1-Octen/1-Octadecen=1:1), Substrat/Katalysator: 1568, Ligand/Rhodium: 3, Syn-Gas/Substrat:2, SynGas: 20 bar, t: 6 h

Bei ausgeschaltetem Rührer findet erwartungsgemäß keine, bzw. kaum Reaktion statt. Dies belegt, dass der Eintrag der Olefine aus der flüssigen Phase in die CO_2-Phase ohne Rühren kaum stattfindet. Durch Einschalten des Rührers auf 200 U min^{-1} steigt die TON sprunghaft an. Gleiches gilt auch für die TOF. Eine weitere Erhöhung der Rührerdrehzahl zunächst auf 1000 U min^{-1} dann auf 1500 U min^{-1} zeigt keinen eindeutigen Effekt. Weder TON noch TOF steigen signifikant, sondern bleiben in einem gewissen Schwankungsbereich konstant. Eine weitere Steigerung der Aktivität durch Verbesserung des Olefineintrags aus der flüssigen Substratphase in die überkritische Phase scheint also fraglich. In der überkritischen Phase ist der Massetransport nicht limitiert. Der verbleibende limitierende Faktor ist die Diffusion der Substrate durch die Poren des Trägers an den katalytisch aktiven Komplex. Die Experimente

mit Wasserzugabe deuten an, wie das System dahingehend noch optimiert werden kann. Dort konnten im Vergleich zu den Referenzkatalysen Aktivitätssteigerungen um den Faktor 1.5 bis 2 erzielt werden. Im Vergleich zu den mit *sc*CO_2 gereinigten Katalysatoren sogar Steigerungen um den Faktor 5.6 bis 10 erreicht werden.

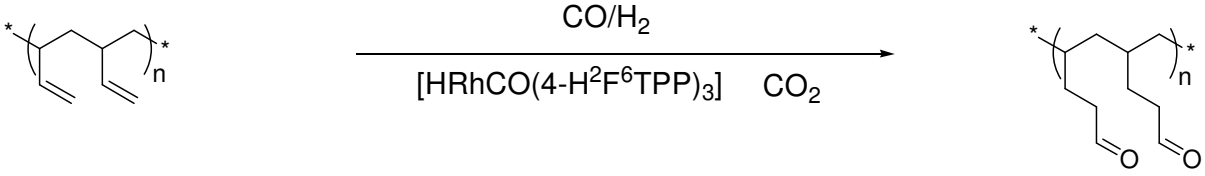
3.2.5 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Abschnitt wird ein neues Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen in einem Zweiphasensystem vorgeschlagen. Ein in überkritischem CO_2 immobilisierter Katalysator setzt die druckabhängig in dieser Phase gelösten Olefine mit Synthesegas zu Aldehyden um. Die Produkte reichern sich in einer zweiten flüssigen Substratphase an. Durch Veränderung des CO_2-Drucks soll das System anhand der Substratkettenlänge selektiv einzelne Olefine aus einem Gemisch umsetzen.
Als Katalysator wird auf Ionentauschern immobilisiertes [$HRhCO(TPPTS)_3$] eingesetzt. Modellsubstrate sind einfache α-Olefine, wie 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen.
Nach ersten Versuchen zeigt sich, dass Ionentauscher grundsätzlich als Trägermaterialien für den Einsatz in *sc*CO_2 geeignet sind. Die zum Vergleich herangezogenen anorganischen Träger sind nicht in der Lage den Komplex nachhaltig zu immobilisieren. Aus diesen Versuchen kristallisiert sich Amberlyst 26 OH, ein Styrol Divinylbenzol Copolymer als ausreichend aktiv und stabil heraus. Schon in den frühen Experimenten wird aber deutlich, dass die Optimierung des Systems vor allem auf reaktionstechnischer Seite notwendig ist. Die ersten Systeme lassen etwa 4 bis 5 *repetitive batch* Katalysen zu bevor das System inaktiv wird. Die auf Ionentauschern geträgerten Katalysatoren sind besonders empfindlich gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff und schon kurze Einwirkzeiten zerstören den Katalysator. Dies spielt auch in der in Abschnitt 5.6.3 vorgestellten Katalysatorpräparation eine wichtige Rolle.
Nach anfänglichen Problemen konnte die Zahl der *repetitive batch* Experimente mit einem einzelnen Olefin auf 16 Wiederholungen gesteigert werden. Nachdem in den ersten Versuchen alle Probenlösungen durch Katalysatorleaching noch gelb sind, kann dies schnell auf wenige ppm reduziert werden. Durch die positiven Tests mit einem Substrat soll im nächsten Schritt getestet werden, inwieweit mit dem System überhaupt die postulierte Selektivität erreichbar ist. Dazu wird zunächst als Substrat eine Mischung der drei Olefine 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen verwendet. Die Ergebnisse der Katalysereihe sind grundsätzlich positiv zu bewerten. Die erwartete Selektivität in Abhängigkeit des CO_2 Drucks wird tatsächlich beobachtet. Als Zwischenfazit ergibt sich, dass ohne CO_2 keines der Substrate, bis 60 bar CO_2 nur 1-Octen, ab 110 bar signifikant auch 1-Tetradecen und bei 150 bar alle

drei Substrate umgesetzt werden. Gerade die Reproduzierbarkeit und die Aktivität sind jedoch im gewählten Versuchsaufbau noch nicht optimal. Die maximal erreichbare TOF liegt bei etwa 10 h^{-1}. Das Katalysatorleaching kann jetzt noch minimal verbessert werden.
Durch Reduzierung der Substratmischung auf zwei Olefine und Veränderungen des Setups lässt sich die Reproduzierbarkeit deutlich verbessern. Substrat und Produkt werden direkt in den Autoklaven über ein Bodenventil gefördert, bzw. entnommen. Damit kann das Leaching noch einmal reduziert werden. Die erreichte TOF des Katalysators liegt jedoch weiterhin im Bereich von 10 h^{-1}.
Erst die grundlegende Veränderung des Systems durch Wechsel auf einen größeren Reaktor erzielt auch in bei der Aktivität einen Durchbruch. Die druckabhängige Selektivität anhand der Kettenlänge bleibt erhalten, die TOF kann in der Spitze auf Werte über 100 h^{-1} gesteigert werden. Im Mittel beträgt die Steigerung immerhin noch das Fünffache verglichen mit dem vorherigen System. Auch das Katalysatorleaching und die Standzeit lassen sich weiter verbessern. Fast durchgängig liegen Rhodium und Phosphorleaching in den Proben unterhalb der Nachweisgrenze, so dass für die Verluste nur eine Obergrenze angegeben wird. Eine genauere Untersuchung hinsichtlich der Limitierung des Systems zeigt, dass eine weitere Verbesserung des Stofftransports aus der Substratphase in die CO_2-Phase nicht mehr zielführend ist. Weitere Optimierungen müssen an der Diffusion der Substrate in den Poren des Trägermaterials ansetzen. Ein wichtiger Parameter ist in diesem Zusammenhang der Wassergehalt der Systeme. In folgenden Untersuchungen muss analysiert werden, ob es möglich ist ihn im Verlauf der Katalysereihen konstant zu halten und wo sein Optimum liegt.

3.3 Hydroformylierung von Butadienoligomeren

Die in Abschnitt 2 vorgestellten Butadienoligomere sollen in weiteren Synthesestufen funktionalisiert werden. Die Hydroformylierung ist eine einfache und elegante Möglichkeit Carbonylgruppen einzuführen. So lassen sich die Oligobutadiene zu Oligoaldehyden funktionalisieren. In dieser Arbeit soll die Einführung der Aldehydgruppen in 1,2-Position untersucht werden. Wie bereits in der Einleitung aufgeführt, lassen sich ausgehend von Aldehyden viele weitere Verbindungsklassen ableiten.



Schema 3-8 Hydroformylierung von Butadienoligomeren; n: 5-50

Im folgenden Abschnitt wird die Hydroformylierung der Butadienoligomere in einem System mit überkritischem Kohlendioxid vorgestellt (Schema 3-8). Es soll nicht nur die Reaktion, sondern auch die Katalysatorabtrennung untersucht werden.

Die Hydroformylierung von Polymeren oder Oligomeren insbesondere in CO_2 ist weitestgehend unbekannt oder durch Patente abgedeckt.[153] Dennoch bietet gerade *sc*CO_2 in katalysierten Reaktionen zwischen Polymeren und einem Gas besondere Vorteile. *Leitner et al.* zeigen am Beispiel der Pauson-Khand Reaktion und der Hydroformylierung die Anwendung fluorierter Rhodiumphosphinkatalysatoren bei der Umsetzung festphasengebundener Substrate.[154] Gerade mit flüssigen Systemen zeigt CO_2 durch den hohen Gaseintrag in die flüssige Phase große Vorteile. Das CO_2 bringt vor allem Reaktionsgase, aber auch Katalysator an das Substrat. Dadurch kann die Aktivität der Katalysatorsysteme deutlich erhöht werden.[155, 156]

3.3.1 Einsatz CO_2-philer Katalysatoren zur Hydroformylierung von Butadienoligomeren und anschließende Produktaufreinigung mit scCO_2

Oligomere Olefine reagieren in der Hydroformylierung deutlich langsamer als die in Abschnitt 3.2 verwendeten α-Olefine. Durch ihre Multifunktionalität neigen die Substrate und Produkte zu Nebenreaktionen, wie Polykondensation. In überkritischem CO_2 sind diese Substanzklassen nahezu unlöslich. Zur Lösung des Problems wird ein substrat- und CO_2-lösliches Katalysatorsystem eingesetzt. Die Untersuchung der Hydroformylierung dieser Substanzklasse in klassischen organischen Lösungsmitteln liegt im Aufgabenbereich der Kooperationspartner an der Universität Dortmund.

3.3.1.1 Das Katalysatorsystem Rh / 4-H²F⁶TPP

Der Katalysator soll im Substrat, aber auch in CO_2 löslich sein. Bedingt durch die CO_2-Unlöslichkeit der Butadienoligomere muss die Reaktion in der Substratphase stattfinden und der Katalysator in dieser Phase löslich sein. Zur Produktabtrennung mit CO_2 ist die CO_2-Löslichkeit des Katalysators erforderlich. Daher eignen sich vor allem entsprechend modifizierte Rhodiumkomplexe. Wichtige Liganden sind das Triphenylphosphin und davon abgeleitete Ligandenklassen. In dieser Arbeit wird der von *Leitner et al.* vorgestellte perfluorierte Ligand 4-H²F⁶TPP eingesetzt. Die wichtigsten dazu veröffentlichten Arbeiten sind in Abschnitt 3.1.2.1 auf S. 56f. vorgestellt. Der Rhodiumkomplex mit diesem Ligand ist in organischen Medien, aber auch in überkritischem CO_2 löslich. In der Umsetzung höher α-Olefine zeigt er hohe Aktivität und Selektivität. Ausgehend vom Rhodiumprecursor $Rh(CO)_2acac$ und dem Liganden kann der Komplex $[HRhCO(4\text{-}H^2F^6TPP)_3]$ unter Reaktionsbedingungen *in situ* hergestellt werden.

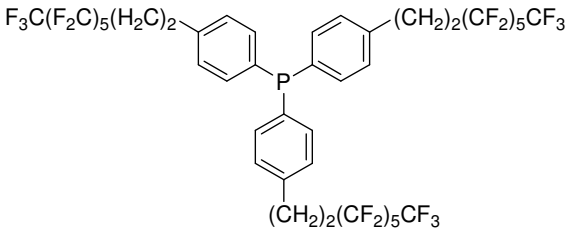


Abbildung 3-32 Ligand: 4-H²F⁶TPP

3.3.1.2 Konzept zur Hydroformylierung der Butadienoligomere und anschließenden Katalysatorabtrennung

Die Gaslöslichkeit von Synthesegas in den Oligomeren ist nicht sehr hoch. Der Austausch zwischen Substrat und Gasphase ist bei den Butadienoligomeren ohne Einsatz zusätzlicher Lösungsmittel aufgrund ihrer hohen Viskosität stark gehemmt (siehe Abschnitt 2.6.4, S. 45). Neben der Verwendung klassischer Lösungsmittelsysteme wie Cyclohexan oder THF, kann auch *sc*CO_2 eingesetzt werden. Es ist bekannt, dass *sc*CO_2 die Viskosität organischer Substanzen, insbesondere die von Oligomeren und Polymeren in stark erniedrigt. Zudem löst es das vorgestellte Katalysatorsystem und ist mit Synthesegas unbegrenzt mischbar. Unter Reaktionsbedingungen löst sich ein Teil des CO_2 im Oligomer. Das lässt sich optisch durch eine Volumenzunahme der flüssigen Substratphase unter Einfluss von CO_2-Druck beobachten. Dieses Verhalten ist als „expanded liquids“ bekannt[157] und wird in der Katalyse bei Zweiphasensystemen beispielsweise in der Hydrierung von Zimtaldehyd[156] aber auch in der Hydroformylierung[155] untersucht. Damit werden auch das Synthesegas und der CO_2-löslichen Katalysator in die Substratphase eingebracht. Der Katalysator ist in beiden Medien gut löslich. Die Löslichkeit des Synthesegases sollte im Gegensatz zur Reaktion ohne Lösungsmittel oder mit klassischen Lösungsmitteln stark verbessert sein. Dieser Vergleich ist u.a. Gegenstand der ersten Untersuchungen.

Eine schematische Skizze des Systems mit Reaktions- und Extraktionsschritt ist durch Abbildung 3-33 gegeben.

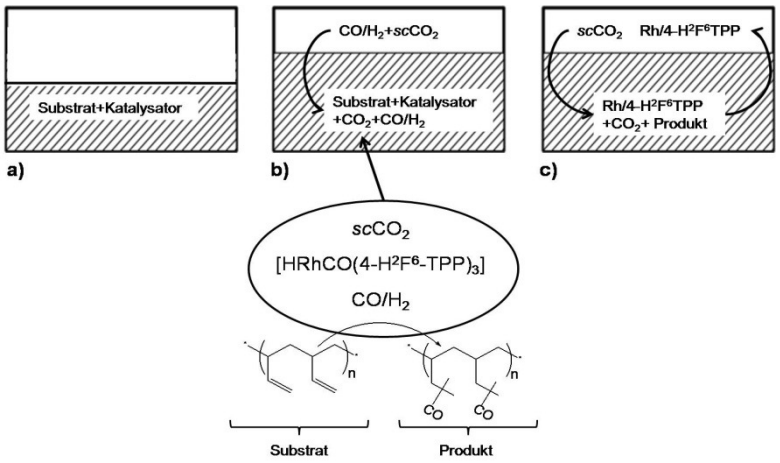


Abbildung 3-33 Schematische Darstellung des Konzepts zur Hydroformylierung der Butadienoligomere und anschließenden Katalysatorabtrennung

Ohne CO_2 löst sich der Katalysator im Substrat. Das Synthesegas ist jedoch nur schlecht löslich (**a**). Ein Teil des CO_2 löst sich im Substrat und das Volumen der Substratphase nimmt zu. Durch diese Einwirkung von CO_2 wird die Viskosität des Substrats erniedrigt. CO_2 erhöht zudem die Gaslöslichkeit des Synthesegases in der Substratphase. Die Konzentration des Reaktivgases in der Katalysatorphase steigt. Unter Reaktionsbedingungen kann so das Oligoolefin zum Oligoaldehyd hydroformyliert werden (**b**). Problematisch ist bei homogenen Systemen die Katalysatorabtrennung. Unter Verwendung von CO_2-löslichen Katalysatorsystemen sollen diese einfach aus dem Produkt mit *sc*CO_2 extrahiert werden (**c**). Die Extraktion mit CO_2 ist am Beispiel von Naturstoffen oder kleineren organischen Molekülen bereits bekannt (siehe Abschnitt 3.1.2, S. 55f.). Hier soll untersucht werden, inwieweit sich das Katalysatorsystem aus der Produktphase mit *sc*CO_2 extrahieren lässt. Dabei spielt die Unlöslichkeit des Butadienoligomers in *sc*CO_2 eine entscheidende Rolle.

§ 5 des Kölschen Grundgesetzes: „Et bliev nix wie et wor“

3.3.2 Versuche zur Hydroformylierung von Butadienoligomeren mit CO_2-löslichen Katalysatoren

In den Untersuchungen zu Umsetzung der Oligomere soll zunächst untersucht werden, ob die Hydroformylierung in CO_2 im Vergleich zur Verwendung klassischer Lösungsmittel oder zur Reaktion in Substanz vorteilhaft ist. Als Testsubstrat wird neben dem von Synthomer erhältlichen PB-40 auch das Oligomer 3 aus der eigenen Herstellung eingesetzt (Tabelle 3-12). Die Reaktion wird durch das bekannte System [HRhCO(4-H^2F^6-TPP)$_3$] katalysiert.

Tabelle 3-12 Hydroformylierte Butadienoligomere

	Ø M / g mol^{-1}	$\eta_{30\,°C}$ / mPa s^{-1}	D
PB-40 (TMS)	600	150 [1)]	1.056
PB-40	2000	2000	2.399
Oligomer 3	2300	125	1.062

3.3.2.1 Löslichkeitsuntersuchungen

Die zumindest partielle Unlöslichkeit der Oligomere in CO_2 ist eine Grundvoraussetzung für das in Abbildung 3-33 skizzierte System. In einem 10 mL-Fensterautoklaven werden durch optische Kontrolle Löslichkeitsuntersuchungen an den Oligomeren durchgeführt. Die Versuche sind in Abschnitt 5.8.2.1 beschrieben. Im Ergebnis stellen sich alle Oligomere als vollkommen CO_2 unlöslich heraus. Andererseits erniedrigt sich die Viskosität unter Einfluss von CO_2 wesentlich und es wird eine Volumenzunahme um ca. 20% beobachtet.

3.3.2.2 Erste Versuche zur Hydroformylierung der Butadienoligomere

Die ersten Versuche werden mit Oligomer PB-40 durchgeführt. Nachdem das Phasenverhalten den Vorstellungen entspricht muss überprüft werden, ob CO_2 auch ein vorteilhaftes Reaktionsmedium ist, obwohl es das Oligomer nicht löst. Diese Untersuchungen liefern das erste Schlüsselergebnis dieses Kapitels. Dazu werden verschiedene Versuche in klassischen organischen Lösungsmitteln, in Substanz und in CO_2 durchgeführt. Die Versuche in klassischen Lösungsmitteln werden im Rahmen des Kooperationsprojekts an der Universität Dortmund gefahren. Die Versuche aus Tabelle 3-13 werden in Dioxan, in CO_2 und ohne Lösungsmittel durchgeführt. In allen Experimenten wird der Umsatz auf den Anteil der vinylischen Doppelbindungen bezogen.

Tabelle 3-13 Hydroformylierung von PB-40 in unterschiedlichen Reaktionsmedien

Versuch	LöMi	Katalysator	t / h	*n/ iso*-Selektivität	Umsatz / %
Kat 30[1)]	ohne CO_2	Rh/TPP	24	-	<1
Dortmund[2)*]	Dioxan	Rh/TPP	24	1.5	92
Kat 3[3)]	CO_2	Rh/4-H^{2}F^6-TPP	4	3.0	94

Substrat/Katalysator: 1000, SynGas/Substrat:2, T: 80 °C, Ligand/Rhodium:[1)] 5, [2), 3)] 3, [3)] CO_2: 200 bar

Bei vergleichbarem Katalysatorsystem benötigt die Reaktion in Dioxan 24 h bis zu einem Umsatz > 90%. In CO_2 wird dieser Umsatz bereits nach 4 h erreicht. Die Reaktion ganz ohne

[*] Versuchsergebnisse Y. Bereshansky, Dortmund

Lösungsmittel ist so langsam, dass selbst nach 24 h kaum Umsatz beobachtbar ist. Die Umsätze zeigen in Verbindung mit den Reaktionszeiten deutlich den Vorteil von CO_2. Dadurch wird das Potential der Hydroformylierung der Butadienoligomere in *sc*CO_2 deutlich.
Dennoch sind weitere Vorversuche notwendig. Mit diesen soll insbesondere das grundsätzliche Verhalten der Substrate und Produkte unter Reaktionsbedingungen untersucht werden. Von Interesse sind dabei die Einflüsse von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur. Zunächst ist fraglich, ob neben der eigentlichen Hydroformylierung durch die Polyfunktionalität der Substrate auch Nebenreaktionen auftreten.
Abbildung 3-34 zeigt zwei Beispiele aus den ersten Hydroformylierungsexperimenten der Oligomere.

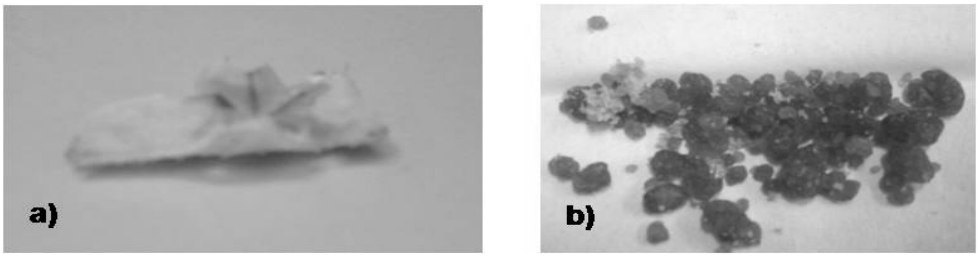


Abbildung 3-34 a) fester Oligoaldehyd aus Kat 4, b) fester Oligoaldehyd aus Kat 28

Bei hohen Reaktionstemperaturen und langen Reaktionszeiten sind die Produkte fest. Ihre Konsistenz ist gummiartig. Zudem sind sie in allen gängigen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Durch den Einschluss des Katalysators sind die Produkte bernsteinfarben. An diesen Proben können keine GPC-Analytik oder NMR-Spektroskopie in Lösung durchgeführt werden.

3.3.3 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die ersten Experimente weisen CO_2 als das favorisierte Reaktionsmedium für die Hydroformylierung der Butadienoligomere aus. Ohne CO_2 findet fast keine Reaktion statt und in organischen Lösungsmitteln verläuft die Hydroformylierung mit klassischen Katalysatorsystemen deutlich langsamer. In weiterführenden Experimenten soll durch Variation der Reaktionsparameter ein optimaler Betriebspunkt für die Reaktion ermittelt werden. Ziel der Arbeiten ist es Reaktionsparameter zu wählen, unter denen das Oligomer zügig und annähernd vollständig hydroformyliert werden kann. In Bezug auf die Produktcharakterisierung wird der Einfluss von Reaktionsparametern auf die Polydispersität D und die Viskosität η untersucht. In den Versuchen werden die Reaktionstemperatur T, der CO_2-Druck *p*, und die Verhältnisse von Synthesegas und Katalysator zu Substrat, sowie der Einfluss des Ligand zu Metallzentrumverhältnisses untersucht. Alle Optimierungsversuche werden mit dem Oligomer PB-40

durchgeführt. Alle Trends und Resultate können aber auf die anderen Oligomere übertragen werden. In den Hydroformylierung in *sc*CO_2 werden ausschließlich die Doppelbindungen in 1,2-Position umgesetzt. Daher werden in den Versuchsreihen nur die Werte für die Regioselektivität angegeben. Die angegebenen Umsätze beziehen sich immer auf die umgesetzten vinylischen Doppelbindungen.

3.3.3.1 Temperatureinfluss

Die Reaktionstemperatur beeinflusst allgemein die Reaktionszeit, in der Hydroformylierung von Oligomeren aber in besonderem Maße auch die Produktqualität. In Abbildung 3-35 sind die Versuchsergebnisse von Experimenten dargestellt, bei denen die Reaktionstemperatur in einem Intervall von 60 bis 140 °C variiert wird. Alle anderen Parameter bleiben konstant.

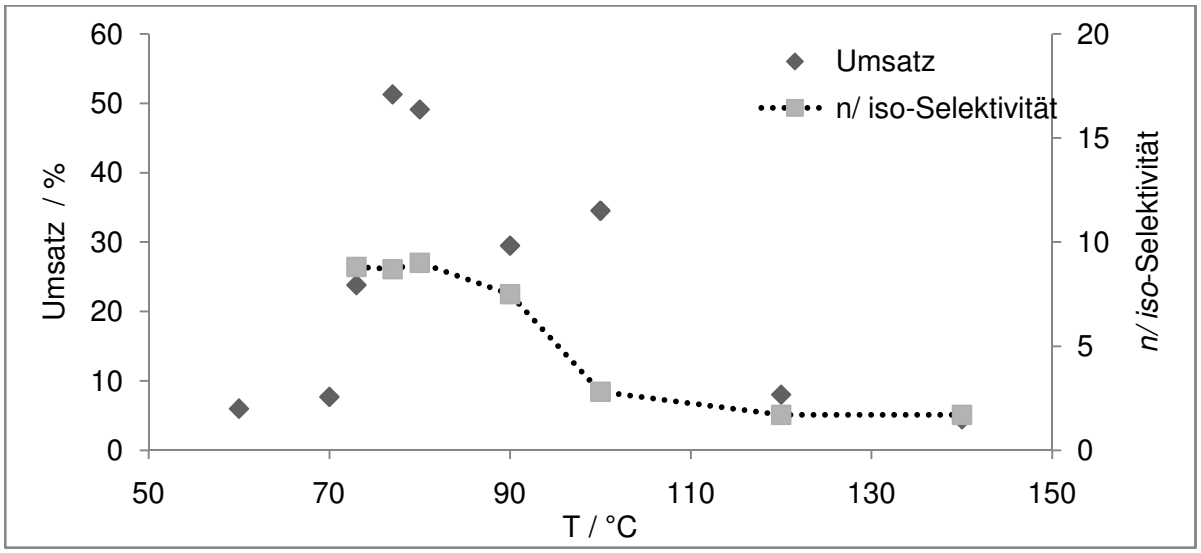


Abbildung 3-35 Einfluss der Reaktionstemperatur; 0.4 mmol PB-40, Substrat/Katalysator: 1000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas/Substrat:2, SynGas: 16 bar, CO_2: 100 bar, *t*: 1 h

Der temperaturabhängige Umsatz zeigt ein deutliches Maximum um 80 °C. Im Intervall vorher ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung noch sehr langsam. Bei höheren Temperaturen wird der Katalysator langsam deaktiviert. Diese Interpretation lässt sich auch durch optische Produktkontrolle bestätigen. Bei Katalysen unter milden Reaktionsbedingungen ist die Produktmischung gelblich gefärbt, aber klar. Bei höheren Temperaturen agglomeriert der Katalysator zu schwarzen Partikeln. Diese Beobachtung korrespondiert mit den erzielten *n/ iso*-Verhältnissen. Sie liegen bis 90 °C bei 8.8. Diese Selektivität ist für das eingesetzte Katalysatorsystem sehr hoch. Sterische Einflüsse des Substrats begünstigen hier die Selektivität zum linearen Aldehyd. Bei höheren Temperaturen fällt die Selektivität stark. Dies unterstützt die These, dass der Katalysator bei höheren Temperaturen zerstört wird. Die schwarzen Partikel in der Lösung sind auf Zersetzung und Bildung von metallischem Rhodium zurückzuführen. Die Daten aus Abbildung 3-35 sind über die Einträge in Tabelle 3-14

mit den Versuchsnummern verknüpft. Die übrigen Reaktionsparameter sind in einer Übersicht im Anhang aufgelistet.

Tabelle 3-14 Versuchsdaten zum Einfluss der Reaktionstemperatur

Versuch	*T* / °C	Umsatz / %	*n/ iso*-Selektivität
Kat 66	60	6	
Kat 67	70	8	
Kat 83	73	24	8.8
Kat 82	77	51	8.7
Kat 69	80	49	9.0
Kat 68	90	30	7.5
Kat 63	100	35	2.8
Kat 64	120	8	1.7
Kat 65	140	5	1.7

3.3.3.2 Ligand zu Metallzentrum

Über die Liganden wird nicht nur die CO_2-Löslichkeit, sondern auch die Regioselektivität zum *n*- oder *iso*-Produkt gesteuert. Andererseits beeinflusst das Verhältnis von Ligand zu Rhodium aber auch die Aktivität des Systems wesentlich. Die Ergebnisse der Versuche aus Abbildung 3-36 in Verbindung mit Tabelle 3-15 werden durch Variation des Ligand zu Rhodium Verhältnis im Bereich von 1 bis 8 gewonnen.

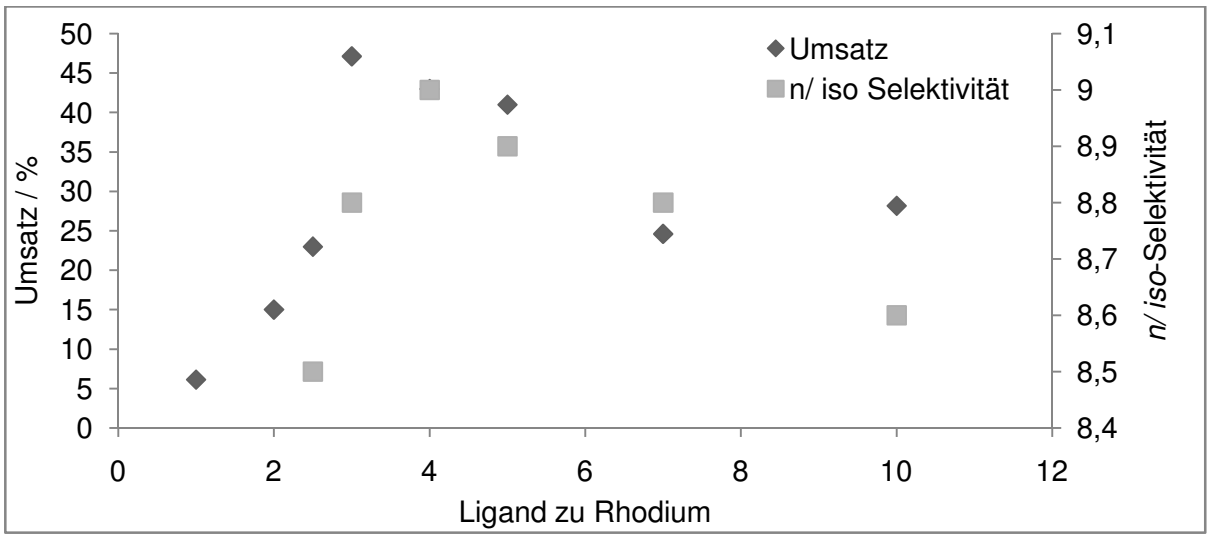


Abbildung 3-36 Einfluss von Ligand / Rhodium; 0.4 mmol PB-40, Substrat/Katalysator: 1000, SynGas/Substrat:2, SynGas: 16 bar, CO_2: 100 bar, *T*: 80 °C, *t*: 1 h

Trotz gewisser Schwankungen zeigen auch hier die Daten deutlich ein Maximum, das bei einem Verhältnis von 3 liegt. Die Selektivität zu linearen Aldehyd liegt dabei im Bereich von 8.5 bis 9.0.

Tabelle 3-15 Versuchsdaten zum Einfluss von Ligand zu Rhodiumverhältnis

Versuch	Ligand / Rhodium	Umsatz / %	*n/ iso*-Selektivität
Kat 57	1	6	
Kat 58	2	15	
Kat 84	2.5	23	8.5
Kat 59	3	47	8.8
Kat 56	4	43	9.0
Kat 81	5	41	8.9
Kat 90	7	25	8.8
Kat 89	10	28	8.6

3.3.3.3 Verhältnis von Substrat und Synthesegas

In den Experimenten, die der Abbildung 3-37 zugrunde liegen, wird das Verhältnis von Synthesegas zu Substrat im Bereich von 1 bis 3.5 bei sonst konstanten Parametern variiert. Dabei wird der Druck des Synthesegases konstant bei 40 bar gehalten und die Substratmenge entsprechend angepasst.

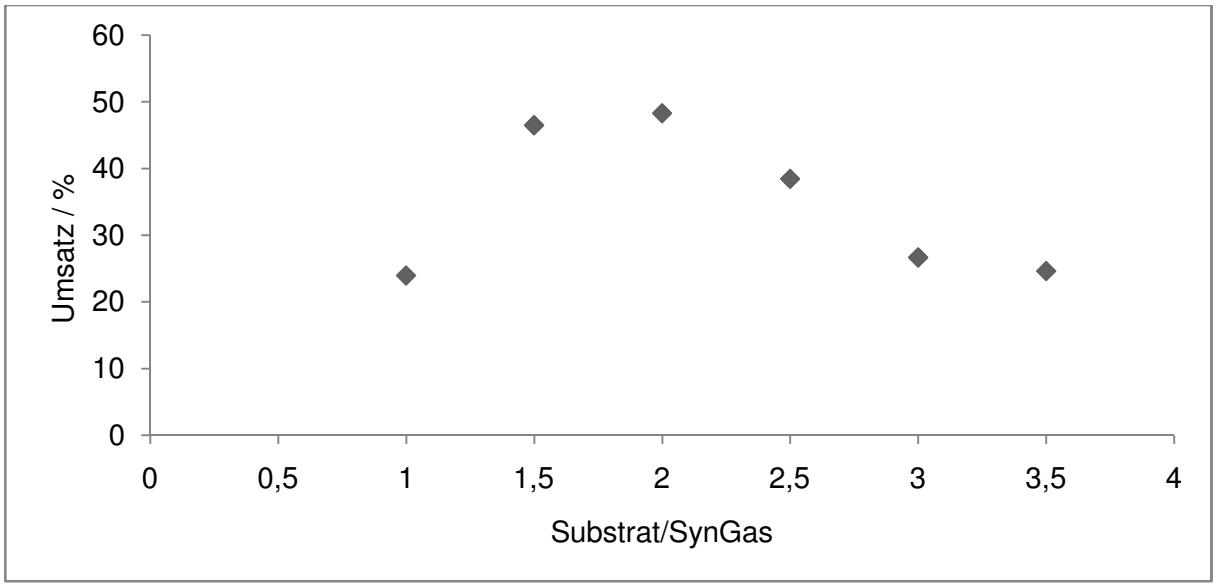


Abbildung 3-37 Einfluss des Verhältnis Synthesegas zu Substrat; 0.4 mmol PB-40, Substrat/Katalysator: 1000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas: 40 bar, CO_2: 100 bar, *T*: 100 °C, *t*: 1 h

Deutlich erkennbar liegt das Maximum bei einem Verhältnis von zwei. Durch Erhöhung des Synthesegasanteils steigt im Vergleich zum Substrat die Konzentration des CO. Die Aktivität des Katalysators nimmt mit zunehmender CO Konzentration ab. Damit sinkt auch der Umsatz. Über Tabelle 3-16 sind die Daten aus Abbildung 3-37 mit den Experimenten verknüpft. Alle weiteren Informationen sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 3-16 Versuchsdaten zum Einfluss von Synthesegas zu Substratverhältnis

Versuch	*n* (PB-40) / mmol	(CO/H_2)/PB-40	Umsatz / %
Kat 73	0.4818	1.0	24
Kat 92	0.4300	1.5	47
Kat 74	0.5330	2.0	48
Kat 93	0.4500	2.5	38
Kat 75	0.4418	3.0	27
Kat 94	0.4000	3.5	25

Die Resultate aus der Optimierung der Versuchsparameter lassen sich sehr gut in die allgemein bekannten Trends aus der Hydroformylierung mit perfluorierten Rhodiumkatalysatoren einfügen. In keinem Bereich können signifikante Abweichungen festgestellt werden. Unterschiede zeigen sich durch besonderen Löslichkeitseigenschaften, die Polyfunktionalität und die besondere Struktur der Oligomere. Allgemein bietet das System mit CO_2 Vorteile gegenüber klassischen Lösungsmitteln. In der Umsetzung der Oligomere kann in CO_2 die Hydroformylierung in wesentlich kürzeren Reaktionszeiten und unter milderen Bedingungen durchgeführt werden. Die Untersuchungen nach Optimierung der Reaktionsparameter zeigen eine Methode, nach der Oligoaldehyde aus den Butadienoligomeren zugänglich sind. Auch bei hohen Umsätzen können unerwünschte Nebenreaktionen, wie Polykondensation, die zu festen Produkten führt unterdrückt werden.

3.3.4 Extraktion des Katalysators mit überkritischem Kohlendioxid

Nach Hydroformylierung der Butadienoligomere ist der Katalysator homogen im Produkt gelöst. In einem anschließenden Schritt (Abbildung 3-33 **c**) soll er deshalb mit *sc*CO_2 aus dem Produkt extrahiert werden. Dazu wird der Reaktionsaufbau so modifiziert, dass im gleichen System nach der Reaktion direkt die Extraktion durchgeführt werden kann. Durch Verwendung des CO_2-löslichen perfluorierten Liganden soll die Extraktion des gesamten Katalysatorsystems erleichtert werden. Der Reaktor wird so umgebaut, dass nachdem die Gase zur Reaktion normal aufgepresst werden, CO_2 kontinuierlich direkt in die Produktmischung unter Rühren in den Reaktor gefördert werden kann. Der Versuchsaufbau und die Durchführung sind in Abschnitt 5.8.2.3 beschrieben.

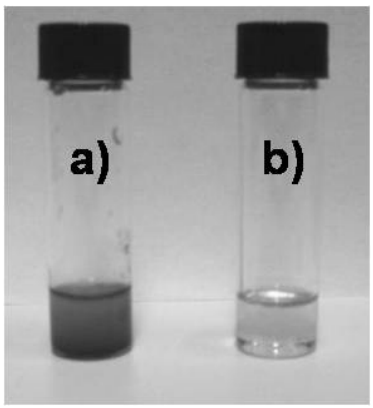


Abbildung 3-38 Abtrennung des Katalysators durch Extraktion mit *sc*CO_2: a)vorher, b)nachher

Im Versuch wird zunächst Oligomer 3 hydroformyliert. Nach beendeter Reaktionszeit wird eine Probe aus dem Autoklaven entnommen und mit ICP-Analytik auf Rhodium- und Phosphorgehalt untersucht. Der Versuchsaufbau wird auf die Extraktionsbedingungen umgestellt und der Katalysator über einen vorgegebenen Zeitraum von ca. 3.5 h mit *sc*CO_2 aus dem Produktgemisch extrahiert. Das aufgereinigte Produkt wird ebenfalls auf den Rhodium- und Phosphorgehalt hin untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3-17 aufgeführt. Die Ergebnisse belegen, dass der Katalysator mit *sc*CO_2 zu über 70% aus dem Produkt extrahiert werden kann. Auch die optische Kontrolle der Proben deckt sich mit den ICP-Daten. Wie die Abbildung 3-38 zeigt, ist das Produkt nach der Extraktion (**b**) deutlich farbloser.

Tabelle 3-17 ICP-Ergebnisse bei der Extraktion von Katalysator aus Oligoaldehyd

Probe	Rh / ppm	P / ppm
20080626a vor Extraktion	44	33
20080626a nach Extraktion	6.4	10

Die Oligomere können demnach mit dem vorgestellten System homogen in kurzen Reaktionszeiten bei hoher Selektivität hydroformyliert und der Katalysator anschließend mit *sc*CO_2 extrahiert werden.

§ 4 des Kölschen Grundgesetzes: „Wat fott es, es fott“

3.3.5 Eigenschaften der Oligoaldehyde

Durch Vergleich analytischer Ergebnisse aus Viskositätsmessungen und GPC wird im Folgenden festgellt, wie sich die Aldehyde im Vergleich zu den Oligomeren verändert haben. Die Oligomere werden annähernd vollständig hydroformyliert.

3.3.5.1 Viskosität

Einer der wichtigsten Parameter für die spätere Verarbeitbarkeit von Produkten ist die Viskosität. Entsprechend dem Oligomer werden auch Proben des Oligoaldehyds untersucht, wobei ihre Viskosität im Bereich von 30 °C bis 80 °C gemessen wird.

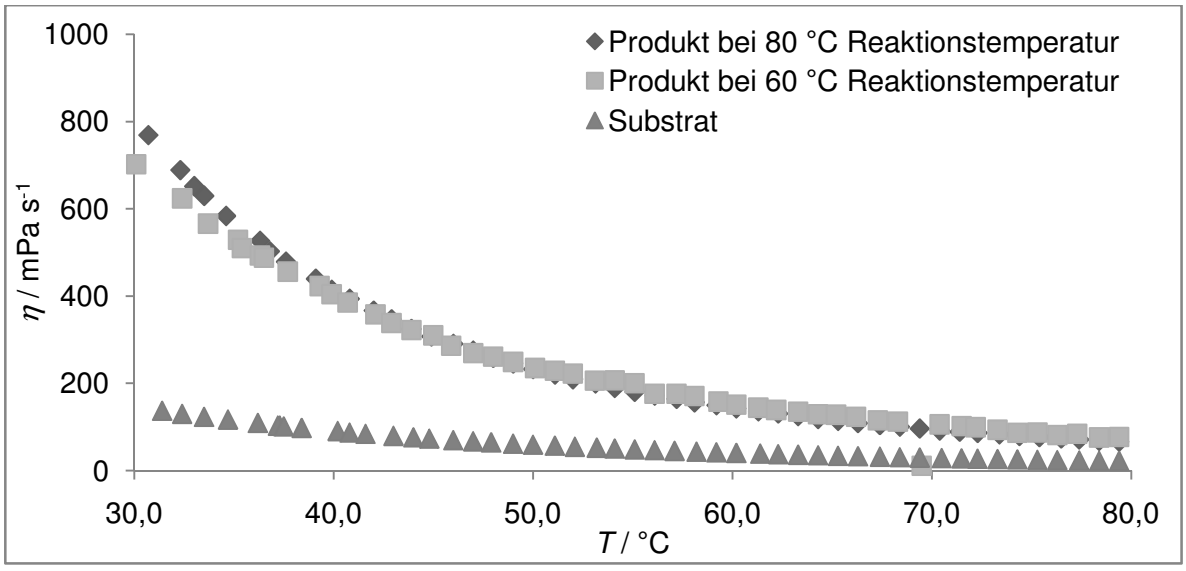


Abbildung 3-39 Viskosität des hydroformylierten Oligobutadiens im Vergleich zum Substrat; 5.34 mmol Oligomer 3, Substrat/Katalysator: 3000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas: 40 bar, CO_2: 160 bar, *t*: 4 h, Umsatz: >96%

In Abbildung 3-39 sind die Viskositäten zweier Oligoaldehyde, die einmal bei 60 °C und einmal bei 80 °C synthetisiert wurden, dem Substrat gegenüber gestellt. Umsatz und Selektivität sind bei beiden Produkten gleich. Der Umsatz liegt über 96% und die Selektivität zum linearen Aldehyd bei 8.5 (Produkt bei 60 °C) und bei 8.7 (Produkt bei 80 °C). Die Viskosität der Oligoaldehyde unterscheidet sich signifikant von der des Substrats. Zu beobachten ist eine Zunahme um den Faktor 5.6. Die Viskosität steigt von $\eta_{30\ °C}$ = 125 mPa s^{-1} des Oligomers auf $\eta_{30\ °C}$ = 702 mPa s^{-1} beim Oligoaldehyd bei 60 °C Reaktionstemperatur und auf $\eta_{30\ °C}$ = 769 mPa s^{-1} bei 80 °C Reaktionstemperatur. Zurückführen lässt sich diese Beobachtung auf die Einführung der Carbonylgruppen. Die Produktmoleküle sind wesentlich polarer und durch Verlängerung der Seitenketten sterisch anspruchsvoller. Das Produkt ist zähfließend und hochviskos. Dadurch sind die Oligoaldehyde bei Raumtemperatur nicht mehr ohne weiteres verarbeitbar. Im Vergleich der beiden Produkte untereinander sind dagegen keine merklichen Unterschiede zu beobachten.

3.3.5.2 Polydispersität und Molmasse

Neben der Viskosität sind vor allem die Veränderung der Molmasse und der Polydispersität *D* wichtige Indikatoren für die Veränderung der Homogenität des Produkts. In den folgenden Experimenten werden alle drei Substrate eingesetzt.

Das kleinste Oligomer PB-40 (TMS-600) wird bei 80 °C nahezu vollständig hydroformyliert. Die Reaktionszeit liegt bei 2 h. Die optimalen Reaktionsparameter sind den Erkenntnissen der Parameteroptimierung mit PB-40 angelehnt.

Tabelle 3-18 GPC-Daten der Oligoaldehyde aus der Hydroformylierung von PB-40 (TMS)

	M_w	M_n	D	*Rkt* / °C
PB-40 (TMS-600)	1187	1238	1.056	-
20070330[1)]	1263	1346	1.087	80

[1)] 8.17 mmol PB-40 (TMS), Substrat/Katalysator: 3000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas: 30 bar, CO_2: 100 bar, *t*: 2 h, Umsatz: >96%

Die Daten zeigen erwartungsgemäß, dass die Molmasse steigt. Die Zunahme liegt im Bereich von 3 bis 4 eingebauten Carbonylgruppen. Auch die Polydispersität und damit die Inhomogenität des Oligoaldehyds ist schon deutlich größer als die des Substrats.
Auch die Oligoaldehyde aus PB-40 werden bei 80 °C Reaktionstemperatur synthetisiert. Die Reaktionszeit liegt bei 24 h. Die Produkte werden ebenfalls durch GPC analysiert.

Tabelle 3-19 GPC-Daten der Oligoaldehyde aus der Hydroformylierung von PB-40

	M_w	M_n	D	*Rkt* / °C
PB-40	1675	4019	2.399	-
Kat 24[1)]	4721	26366	5.584	80
Kat 25[1)]	4429	17723	4.001	80

[1)] 0.25 mmol PB 40, Substrat/Katalysator: 3000, Ligand/Rhodium: 2, SynGas: 8 bar, CO_2: 100 bar, *t*: 24 h, Umsatz: >96%

Die Daten aus Tabelle 3-19 zeigen deutlich wie sich die lange Reaktionszeit von 24 h auf die Produktqualität auswirkt. Durch die hohen Temperaturen in Verbindung mit der langen Reaktionszeit wird das Substrat nicht nur hydroformyliert, sondern die entstehenden Oligoaldehyde reagieren auch durch Kondensation miteinander. Die vorliegenden Experimente stammen aus den ersten Arbeiten mit den Oligomeren. Optisch fallen die Produkte durch eine besonders hohe Viskosität auf. Im ungünstigsten Fall werden die Oligoaldehyde sogar fest. Beispiele hierfür sind in Abschnitt 3.3.2.2 gegeben.
Die nachfolgenden Untersuchungen zum Temperatureinfluss auf die Verteilungsbreite bei den Oligoaldehyden werden mit Oligomer 3 durchgeführt. Die Reaktionszeit ist mit 4 h kurz genug um zu vermeiden, dass die Polyaldehyde unter Kondensation mit sich selbst reagieren.

Tabelle 3-20 GPC-Daten der Oligoaldehyde aus der Hydroformylierung von Oligomer 3

	Mw	*Mn*	*D*	*Rkt* / °C
Oligomer 3	2252	2376	1.062	-
20070423a[1)]	2550	2981	1.169	60
20070420a[1)]	2620	3202	1.222	80
20070418a[1)]	3780	10222	2.704	100

[1)] 5.34 mmol Oligomer 3, Substrat/Katalysator: 3000, Ligand/Rhodium: 3, SynGas: 40 bar, CO_2: 160 bar, *t*: 4 h, Umsatz: >96%

Aus den Daten in Tabelle 3-20 wird deutlich, wie die enge Verteilung des Substrats sich durch die Hydroformylierung der Oligomere deutlich verbreitert. Gerade für nachfolgende Synthesestufen ist dieser Trend ungünstig. Die Inhomogenität nimmt mit jeder Synthesestufe zu und kann nicht mehr rückgängig gemacht werden. Die Reaktionstemperatur der Synthese zeigt hierbei einen negativen Einfluss. Tendenziell bleibt die Verteilung bei niedrigen Temperaturen enger. Ist die Verteilung des Substrats mit 1.062 noch sehr eng, verbreitert sie sich nach Hydroformylierung bei 60 °C bereits auf 1.169. Wird die Reaktion bei 80 °C durchgeführt, steigt *D* auf 1.388 und bei 100 °C Reaktionstemperatur auf 2.704. Damit hat das Produkt eine sehr breite Verteilung, gerade unter Berücksichtigung, dass die Polydispersität eine logarithmische Größe ist. Diese Beobachtung korrespondiert auch mit den Experimenten zu Beginn der Arbeit, in denen gezeigt wird, dass die Aldehyde bei hohen Temperaturen dazu tendieren miteinander zu reagieren. Diese Reaktion führt in nicht seltenen Fällen bis zum festen Polyaldehyd.

3.3.6 Zusammenfassung

Durch die vorangegangenen Experimente sollte gezeigt werden, dass die Butadienoligomere in *sc*CO_2 als Reaktionsmedium mit dem Katalysatorsystem [HRhCO(4-H^2F^6TPP)$_3$] hydroformyliert werden können. Im Vergleich zur lösungsmittelfreien Synthese oder zur Reaktionsführung in klassischen organischen Lösungsmitteln zeigt die Synthese mit *sc*CO_2 deutliche Vorzüge. Die Reaktion ist schneller und liefert eine höhere Selektivität zum linearen Aldehyd. Weiterhin zeigen einige Vorversuche, dass in unerwünschten Nebenreaktionen auch Feststoffe entstehen können. Sie werden durch Polykondensation der polyfunktionalen Oligoaldehyde gebildet. Das führt vor allem zu einer wesentlich verringerten Lagerstabilität, die in Substanz nur wenige Tage und in Lösung einige Wochen erreichen kann. Neben dem Problem der Lagerung tritt die Kondensation aber auch bereits unter ungünstigen Reaktionsbedingungen, wie hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten auf. Die sonst flüssigen Produkte sind dann fest. Einige Beispiele sind in Abbildung 3-34 gezeigt. Dieses Verhalten stellt anwendungs- und reaktionstechnisch ein großes Problem dar. Die Reaktoren können von festem Oligoaldehyd wenn überhaupt nur mechanisch befreit werden und aufbauende Reaktionsstufen sind nur im direkten Anschluss sinnvoll. Eine längere Zwischenlagerung verschlechtert die Produktqualität erheblich.

Über eine Optimierung der Reaktionsparameter sollte daher ein optimaler Betriebspunkt für die Reaktion gefunden werden. Dazu wurde unter Variation der Reaktionsparameter der Einfluss der Reaktionstemperatur, des Synthesegas zu Substratverhältnisses und des Ligand zu Rhodiumverhältnis untersucht. Aus den Resultaten kann ein optimaler Betriebspunkt zur

Reaktionsführung abgeleitet werden. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 80 °C, das günstigste Ligand zu Rhodium Verhältnis bei 3 und das beste Synthesegas zu Substratverhältnis bei 2. Die Reaktion lässt sich unter optimalen Bedingungen in 4 h zu über 90% Umsatz führen.

Darüber hinaus wurde untersucht, wie sich der Katalysator aus dem Produkt abtrennen lässt. In Extraktionsversuchen konnte gezeigt werden, dass der Katalysator aus dem Produkt mit *sc*CO_2 extrahiert werden kann. Nach Anpassung des Reaktionsaufbaus kann das CO_2 direkt in das flüssige Substrat eingeleitet werden. Das Extraktionsexperiment zeigt deutlich, dass mit CO_2 innerhalb kürzester Zeit über 70% des Rhodiumphosphinkomplex aus dem Produkt entfernt werden können.

Abschließend sollten die Oligoaldehyde charakterisiert und dabei mit den Butadienoligomeren verglichen werden. Die Oligoaldehyde sind nach Aufreinigung farblos. Ihre Konsistenz hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Im Gegensatz zu den Oligomeren sind sie in Substanz nicht lagerstabil. Nach wenigen Tagen beginnen die Oligoaldehyde unter Kondensationsreaktion harzige Feststoffe zu bilden. Durch Aufbewahrung in Lösung und bei niedrigen Temperaturen lässt sich dieser Prozess stark verlangsamen. Dabei sind die Löslichkeiten der Oligoaldehyde mit denen der Oligoolefine vergleichbar, wenngleich sie sich tendenziell etwas besser in polaren Lösungsmitteln lösen. In niederen Alkoholen und Aceton sind sie aber unlöslich. Auch durch zunehmende Kondensation, sei es durch Lagerung oder ungünstige Reaktionsbedingungen nimmt die Löslichkeit stark ab. Die festen Polyaldehyde sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Die gummiartigen Produkte können aber durch Dichlormethan und THF aufquellen.

Insgesamt lassen sich anhand der vorliegenden Daten einige allgemeine Schlüsse ziehen. Durch Hydroformylierung der Oligomere nimmt die Viskosität stark zu. Das liegt zum einen an der zunehmenden Polarität der Moleküle durch die eingeführten Carbonylgruppen, zum anderen aber an einem größeren sterischen Anspruch der wachsenden Seitenketten. Mit einer Viskosität $\eta_{30\,°C} = 750$ mPa s^{-1} sind die Oligoaldehyde auch aus anwendungstechnischer Sicht noch verarbeitbar.

Die Homogenität der Produkte bestimmt sich analog zu den Oligomeren über GPC-Analytik. Dabei setzt eine enge Verteilung des Produkts eine niedrige Polydispersität des Substrats voraus. Bei kleinen Oligomeren ist es tendenziell einfacher die Polydispersität gering zu halten. Negativ wirken sich vor allem aber lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperaturen aus. In Extremfällen kann dies dazu führen, dass die Produkte nicht nur hochviskos, sondern fest werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit untersucht die anionische Polymerisation von 1,3-Butadien zu polyfunktionalen Oligoolefinen im Pilotmaßstab, deren Hydroformylierung zu Oligoaldehyden, sowie die substratselektive Hydroformylierung längerkettiger α-Olefine.

Das Butadien eignet sich als Di-Olefin hervorragend zur Polymerisation und weiteren Funktionalisierung. Im ersten Teil der Arbeit wird aufbauend auf Forschungsergebnissen von Projektpartnern die Planung, Konstruktion und der Betrieb einer Pilotanlage zur gezielten Oligomerisierung von 1,3-Butadien beschrieben. Dabei wird der Einfluss verschiedener Parameter auf die Produkteigenschaften untersucht. Im zweiten Teil wird die Umwandlung solcher und ähnlicher Verbindungsklassen zu Aldehyden über die Hydroformylierung behandelt. Aldehyde höherer Olefine oder Oligoolefine sind interessante Synthesebausteine in der Produktion von Commodities oder Feinchemikalien. Für zwei Substratklassen, α-Olefine im Bereich bis C_{18} und Butadienoligomere > C_{18}, werden unterschiedliche Konzepte zur Hydroformylierung vorgestellt. Bei den Stoffen der ersten Klasse liegt der Schwerpunkt auf der Entwicklung eines substratselektiven Systems. Das System soll eine Selektivität anhand der Substratkettenlänge zeigen. Im zweiten Teil wird die Hydroformylierung der Butadienoligomere an einem homogenen Katalysatorsystem in *sc*CO_2 untersucht. Dabei wird der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter evaluiert und ein Vergleich zu anderen Reaktionssystemen gezogen. Ebenfalls soll die Möglichkeit der Katalysatorabtrennung mit *sc*CO_2 gezeigt werden. Abschließend werden die Oligoaldehyde charakterisiert und deren Eigenschaften mit denen der Butadienoligomere vergleichen.

4.1 Upscaling der Butadienoligomerisation

Ziel der Arbeit ist die definierte Herstellung von Oligobutadienen bis maximal 100 Monomereinheiten niedriger Polydispersität in einer Pilotanlage. Die Arbeitsgruppe *Müller et al.* hat auf Basis der anionischen Polymerisation bereits ein geeignetes System zur Herstellung solcher Verbindungen im Labormaßstab vorgestellt.[5] Im Rahmen dieser Arbeit wurden Planung, Konstruktion und Betrieb einer Pilotanlage zur Herstellung solcher Oligobutadiene im Multikilogrammmaßstab gezeigt. Basis der Planung sind theoretische Berechnungen und kalorimetrische Untersuchungen der Reaktion, die in die Auslegung und Konstruktion entsprechender Wärmeübertragersysteme und in ein Sicherheitskonzept einfließen. So kann gewährleistet werden, dass bei maximaler Wärmeabstrahlung der Reaktion eine Kühlleistung in doppelter Höhe gegenüber steht.

Zentrales Bauteil der Anlage ist ein emaillierter 320 L Rührkesselreaktor. Dieser wird mit den beschriebenen Wärmeübertragern umgerüstet und an ein System von Versorgungsvorlagen und Leitungen angebunden. Die gesamte Anlage kann sowohl evakuiert, als auch mit Stickstoff begast werden. Über eine Druckvorlage können Flüssiggase auf bis zu -20 °C herunter gekühlt und in den Reaktor gepresst werden. Durch eine Kombination mechanischer Sicherungseinrichtungen, rechnergestützter Überwachung und einer detaillierten Betriebsanweisung wird der sichere Betrieb der Anlage gewährleistet. Nach etwa neunmonatiger Planungs- und Bauzeit wurde die Anlage in Betrieb genommen und vier Chargen Oligomer synthetisiert. Für die Rohprodukte ist entsprechend den Anfordernissen eine Aufarbeitungsprozedur im Bereich 10 bis 200 L erarbeitet worden. Alle Produkte werden über eine Qualitätskontrolle charakterisiert und in diesem Zusammenhang überwacht (Tabelle 4-1). Wichtige Parameter sind die Viskosität, die mittlere Molmasse und die Polydispersität.

Tabelle 4-1 Übersicht der hergestellte Butadienoligomere

	GPC			^{1}H-NMR	Viskosimetrie	Densitometrie
	M_n	M_w	D	1,2 zu 1,4-Anteil	$\eta_{30\ °C}$ / mPa s	$\rho_{20\ °C}$ / g mL^{-1}
Oligomer 1	634	681	1.074	1 : 2.6	1.82	0.887
Oligomer 2	10707	11385	1.063	1 : 1.08	48328	0.887
Oligomer 3	2376	2524	1.062	1 : 4	125	0.877
Oligomer 4	2288	2429	1.062	1 : 5.2	83.5	0.874

Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion vom Labormaßstab in den Pilotmaßstab übertragbar ist und die Parameter Molmasse, Polydispersität und Viskosität steuerbar sind, bzw. den Qualitätsansprüchen genügen. Die fertigen Produkte werden im folgenden Teil der Hydroformylierung weiter verarbeitet, aber auch im Rahmen des Projekts den Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Die Anlage selbst ist Multifunktional und kann für unterschiedlichste Reaktionen auch jenseits der Polymerisation von 1,3-Butadien eingesetzt werden.

4.2 Hydroformylierung längerkettiger Olefine

Aldehyde sind wichtige Zwischenprodukte in der industriellen organischen Chemie. Sie sind über die Hydroformylierung von Olefinen mit Synthesegas zugänglich. Die Hydroformylierung ist eine übergangsmetallkatalysierte Reaktion und Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Schwerpunkte liegen auf Verfahren zur Hydroformylierung höherer Olefine, deren korrespondierende Aldehyde in vielen Bereichen großes Anwendungspotential haben. Auf dem

Gebiet der Hydroformylierung oligomerer oder polymerer Substrate ist bislang nur wenig bekannt.

Die bislang publizierten Arbeiten beschäftigen sich mit unterschiedlichen Arten der Immobilisierung, Katalysatorrückgewinnung oder Selektivitätssteuerung. Untersucht werden Chemo- und Regioselektivität. Bei Spezialchemikalien spielt auch die Enantioselektivität eine Rolle. Die vorliegende Arbeit ergänzt diese Reihe um ein neues Verfahren zur einfachen Steuerung der Selektivität anhand der Substratkettenlänge. Darüber hinaus wird am Beispiel der Butadienoligomere ein Konzept zur Umsetzung oligomerer Substrate in Kombination mit der Rückgewinnung des homogenen Katalysators vorgestellt.

4.2.1 Substratselektive Hydroformylierung höherer α-Olefine

In diesem Teil der Arbeiten sollen Olefine unterschiedlicher Kettenlänge, als Mischung eingesetzt und dabei selektiv hydroformyliert werden. Dies sind beispielsweise 1-Octen und 1-Octadecen. Mit einem neuen Verfahren soll dann gezeigt werden, dass es möglich ist aus solchen Mischungen selektiv nur das 1-Octen umzusetzen, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Olefine am eingesetzten Katalysatorsystem annähernd identisch sind. Damit die Selektivität erreicht wird, soll die Abhängigkeit der CO_2-Löslichkeit der Olefine von ihrer Kettenlänge und dem CO_2-Druck ausgenutzt werden. Grundidee ist daher die Trennung des Reaktionssystems in eine Katalysator- und eine Substratphase. Die Katalysatorphase enthält als Medium *sc*CO_2 und einen immobilisierten Katalysator positioniert. Dabei wird auf Ionentauschern immobilisierter [$HRhCO(TPPTS)_3$]-Komplex eingesetzt. Die Substratphase besteht aus der Mischung mehrerer Olefine. Damit die Katalysatorschüttung in der CO_2-Phase bleibt und nicht mit der Substratphase in Berührung kommt, wird sie in speziellen Einsätzen während der Reaktion positioniert. Diese Einsätze sind den Autoklaven angepasst und werden im Laufe der Arbeiten optimiert (Abschnitt 3.2.3.2). Die Olefinmischung liegt als zweite Phase unter der CO_2-Phase, so dass Substrat und Katalysator zunächst voneinander getrennt sind. Während der Reaktion soll Substrat nur unter bestimmten kontrollierbaren Bedingungen an den Katalysator gelangen und dort umgesetzt werden. Der Parameter zur Steuerung ist der CO_2-Druck über den die Löslichkeit der Olefine in der CO_2-Phase einstellbar ist. Das *sc*CO_2 wird also als Mediator eingesetzt (Abbildung 4-1).

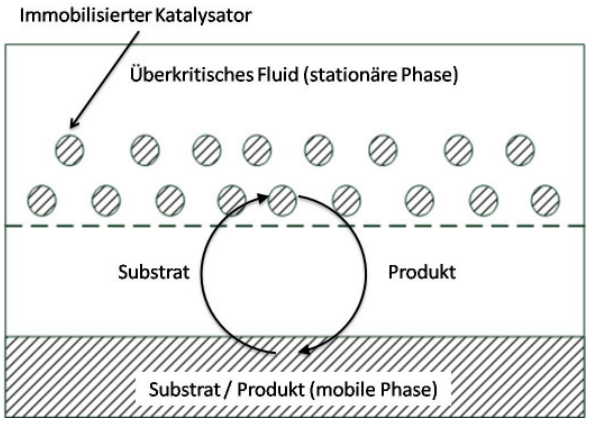


Abbildung 4-1 Allgemeines Verfahrensschema

Im Verlauf der Arbeiten wurde zunächst untersucht, ob die Katalysatorsysteme unter Reaktionsbedingungen überhaupt aktiv sind. Die Anwendung der ionentauschergeträgerten Komplexe in *sc*CO_2 ist bislang unbekannt. In Vorversuchen wurden keine Mischungen sondern nur Einzelsubstrate eingesetzt. Vergleichsexperimente mit Katalysatoren, die auf Silikaträgern immobilisiert sind, zeigten, dass die auf Ionentauschern basierten Systeme nicht nur in CO_2 aktiv, sondern gegenüber den anorganischen Systemen auch eine erhöhte Standfestigkeit haben. In darauffolgenden Versuchsreihen konnte mit dem auf Amberlyst 26 OH immobilisierten [$HRhCO(TPPTS)_3$]-Komplex an Substratmischungen die Selektivität des Systems durch Variation des CO_2-Drucks gezeigt werden. Am Beispiel des zunächst eingesetzten Dreistoffgemischs aus 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen konnte erstmals die Selektivität anhand der Substratkettenlänge nachgewiesen werden. In folgenden Versuchsreihen wurde ein Zweikomponentengemisch aus 1-Octen und 1-Octadecen verwendet. Durch die größere Differenz in der Kettenlänge, lässt sich die Umsetzung des 1-Octens von der des 1-Octadecens einfacher trennen. Über die Variation des CO_2 Drucks lässt sich die Löslichkeit von α-Olefinen in *sc*CO_2 in weiten Teilen steuern. Bei einer 1:1 Mischung von 1-Octen und 1-Octadecen wird bis ca. 100 bar CO_2 nur das 1-Octen, aber nicht das 1-Octadecen im CO_2 gelöst. Dadurch ist in der Katalysatorphase nur das Substrat 1-Octen. Wird der CO_2-Druck erhöht, steigt auch die Dichte. Damit nimmt die Löslichkeit des 1-Octadecen in der CO_2-Phase zu. Die Experimente belegen, dass unter Drücken über 100 bar auch das 1-Octadecen hydroformyliert wird.

In den ersten Experimenten mit dem auf Amberlyst 26 OH geträgerten [$HRhCO(TPPS)_3$] Komplex stellten Standzeit und Oxidationsempfindlichkeit der Systeme ein Problem dar. Nach durchschnittlich 5 Experimenten in einer Katalysereihe ist der Phosphinkomplex soweit oxidiert und in das Substrat ausgewaschen, dass Selektivität und Aktivität stark abgenommen haben. In den ersten Versuchen mit CO_2 wird dies ebenfalls beobachtet. Durch Modifikationen des Versuchssetups kann das Katalysatorleaching unter 1 ppm gesenkt werden.

Durch Versuche zum Stoffaustausch zwischen Substrat- und Katalysatorphase wird deutlich, dass die TOF durch die Porendiffusion des Substrats im immobilisierten Katalysator limitiert

ist. Außerdem wird beobachtet, dass der Wassergehalt der Träger ebenfalls einen großen Einfluss auf die Aktivität des Systems hat. In der Katalysatoraktivität wird durch Veränderungen des Versuchssetups eine Verbesserung der TOF von anfangs 10 h^{-1} auf ca. 60 h^{-1}, oder in der Spitze gar 100 h^{-1} beobachtet. Dabei werden die verwendeten Autoklaven selbst modifiziert, aber auch Einsätze, in denen die Katalysatorschüttung während der Reaktion liegt verbessert.

Über die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche hinaus könnte das System in Zukunft auch auf andere Träger erweitert werden. In Abschnitt 3.2.1 auf S. 58ff werden unterschiedliche Immobilisierungstechniken vorgestellt. Dabei sind auch auf Ionentauschern bereits verschiedene Varianten bekannt. Da das System in der Hydroformylierung bereits mit einem gasförmigen Reaktanden arbeitet sind ebenfalls Reaktionen, wie Hydrierung oder Pausen-Khand Reaktion denkbar. Für die Selektivität ist nur die ausreichend unterschiedliche Löslichkeit der Substrate in der CO_2 wichtig. Diese kann durch unterschiedliche Substratkettenlängen oder auch über andere Parameter, wie beispielsweise unterschiedliche Funktionalitäten, gesteuert werden.

4.2.2 Hydroformylierung von Butadienoligomeren

Polyfunktionale Olefinoligomere wie die Butadienoligomere lassen sich in der Hydroformylierung nur langsam mit den klassischen Katalysatorsystemen umsetzen. Zudem können homogene Katalysatoren, wenn überhaupt nur aufwendig vom Produkt abgetrennt werden.

Das vorgestellte Verfahren zeigt die Anwendung der von *Leitner* eingeführten perfluorierten Rhodiumphosphinkatalysatoren[6] in der Hydroformylierung von Oligobutadienen. Durch in Substrat gelöstes CO_2 nimmt das Volumen der Oligomerphase stark zu und bildet eine „expanded Liquid“. Damit wird unter Verwendung von CO_2 die Gaslöslichkeit von Synthesegas in der Substratphase deutlich gesteigert. Nach Optimierung der Reaktionsparameter konnten die Oligomere bei hoher Selektivität in vier Stunden Reaktionszeit fast vollständig umgesetzt werden. Im Vergleich dazu dauert die Reaktion unter analogen Bedingungen in klassischen Lösungsmitteln wie Dioxan etwa 24 h. Die Untersuchungen betrachten aber nicht nur den Reaktionsschritt, sondern schließen auch die Katalysatorabtrennung ein. Durch Extraktion mit *sc*CO_2 lässt sich der CO_2-lösliche Katalysatorkomplex leicht aus dem Produkt extrahieren. Die Untersuchungen belegten, dass unter den eigenstellten Versuchsbedingungen bereits nach 3.5 h über 70% des Katalysators aus dem Produkt extrahiert wurden. Dabei ist die nahezu vollständige Unlöslichkeit der Produkte von Vorteil, so dass die Abtrennung verlustfrei erfolgt.

Die so synthetisierten Oligoaldehyde wurden bezüglich Molmasse und Viskosität charakterisiert und mit den Butadienoligomeren verglichen. Durch die zunehmende Polarität der Moleküle steigt die Viskosität der Produkte auf das Sechsfache an. Die Polydispersität der Produkte nimmt ebenfalls zu. Damit sind auch die Probleme in der Synthese dieser Verbindungsklasse verbunden. Oligoaldehyde neigen während und nach der Reaktion unter Aldolreaktion miteinander zu reagieren. Dadurch verbreitert sich die Molmassenverteilung. Vor allem werden die Produkte aber viskoser und nach einiger Zeit sogar fest. Die damit verbundenen Probleme konnten innerhalb der ersten Versuche zur Hydroformylierung der Oligomere gezeigt werden und betreffen insbesondere die Lagerfähigkeit dieser Substanzen.

§ 11 des Kölschen Grundgesetzes: „Do laachste Dich kapott“

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Versuche werden, soweit nicht anders angegeben, unter Argon als Inertgas mit Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte werden vor Verwendung abwechselnd je dreimal evakuiert und mit Argon begast. In der Polymerisationsanlage wird Stickstoff als Inertgas eingesetzt. Die Zugabe der Lösungsmittel erfolgt über handelsübliche PE-Einwegspritzen mit Stahlkanüle. Feste Substanzen werden im Argongegenstrom eingefüllt, beziehungsweise entnommen. Arbeitsoperationen, die nicht im Argongegenstrom durchgeführt werden können, werden in einem Handschuhkasten (Glovebox) der Firma Braun (MB 150 B-G) unter Argon durchgeführt.
Die Katalyseexperimente finden unter Verwendung von Edelstahlautoklaven statt, die in Abschnitt 5.3.2 auf S. 123f näher beschrieben sind. Die Hochdruckexperimente werden im geschlossenen Abzug durchgeführt. Die Gase werden durch Zuleitungen, die von außerhalb des Abzugs bedienbar sind, zugegeben. Bei den Arbeiten mit Synthesegas wird der CO-Gehalt in der Atmosphäre mit einem Detektor gemessen.

5.2 Chemikalien und Einsatzstoffe

Argon 4.6	Messer Griesheim
Stickstoff	Praxair
1,3-Butadien	Gerling Holz+Co
TMEDA	Aldrich
sec.-Butyllithium	Acros Organics
Cyclohexan	BASF
Methanol	BASF
Isopropanol	BASF
Dichlormethan	BASF
TPPTS (≥95%)	Fluka und eigene Synthese
4-H^2F^6TPP	Fluka und eigene Synthese
Rhodiumdicarbonylacetylacetonat (99%)	Strem
Dowex Marathon A2	Aldrich
Amberlyst 26 OH	Aldrich
2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT)	Aldrich

Tetrahydrofuran	Aldrich
PB-35, PB-40	Synthomer
1-Octen	Aldrich
1-Tetradecen	Fluka
1-Octadecen	Aldrich
Trisopor 50	Vitra Bio GmbH
Trisopor 137	Vitra Bio GmbH

5.3 Geräte und Equipment

5.3.1 Bauteile und Baugruppen der Polymerisationsanlage

5.3.1.1 Anlagensteuerung

Die Anlage wird über ein *Compact Fieldpoint* System (Modell CFP 2110) der Firma *National Instruments* gesteuert. Die Programmierung und Überwachung erfolgt mit der Software *Labview*, die sowohl auf dem Fieldpointrechner, als auch auf einem externen Prozeßleitrechner läuft. Über diesen wird die Steuerung angesprochen und Anlagenparameter abgefragt, bzw. übermittelt. Die Schnittstelle erfolgt über TCP/IP. Das Fieldpointsystem ist mit den Baugruppen gemäß Tabelle 5-1 ausgerüstet.

Tabelle 5-1 Baugruppen des Anlagensteuerungssystems

Pos.	Baugruppe	Funktion
1	CFP-2110	Labview Realtime/Ethernet Steuerungsmodul
2	CFP-BP-8	Backplane mit 8 Steckplätzen für Module
3	CFP-DIO-550	Digital Input/Output Modul mit je 8 Kanälen
4	CFP-AI-110	Analog Input Modul mit 8 Kanälen
5	CFP-AO-210	Analog Output Modul mit 8 Kanälen
6	CFP-TC-120	Temperatursensormodul mit 8 Kanälen für Thermoelemente Typ K

5.3.1.2 Heiz- und Kühlkreislauf

Das Temperiersystem des Reaktors ist größtenteils aus 1“ verzinktem Stahlrohr gebaut. Die verwendeten Normbauteile (Bögen, Ventile, Adapter) sind Messingnormbauteile. Bis auf die

Verknüpfung an den Flansch des Wärmeübertrager W-1 sind alle Verbindungen geschraubt. Alle Rohrleitungen sind mit Schaumstoff isoliert und nach Vorgabe der DIN 2403 gelbgrün (RAL 6018) lackiert. Innerhalb des Reaktors sind die Wärmeübertrager (W-2 und W-3) aus Edelstahl gefertigt. Als Zwischenspeicher für das Warmwasser dient ein 500 L Polypropylentank (BW-01). Das Wasser wird mit einer *Grundfoss* Umwälzpumpe (PW-01) über eine *Jeka* Stabheizung (W-05) mit 9 kW Leistung erhitzt und durch den Kreislauf gefördert. Das Kühlsystem wird über Kühlkreislaufwasser gespeist. Zur Steuerung des Kreislaufs werden Elektromagnetventile entsprechend Tabelle 5-2 verwendet.

Tabelle 5-2 Elektromagnetventile des Heiz- / Kühlkreislaufs

Ventil	Spezifikationen[1)]	Schaltung
VM-01	21W4Z0B250	stromlos offen (NO)
VM-02	21W4KB250	stromlos geschlossen (NC)
VM-03	21W4Z0B250	stromlos offen (NO)
VM-04	21W4KB250	stromlos geschlossen (NC)
VM-05	21W4Z0B250	stromlos offen (NO)
VM-06	21W4Z0B250	stromlos offen (NO)

[1)]allg. Spezifikationen: Messing, DN 25, PN 16, 230 V, NBR-Dichtung (Nitrilkautschuk), KV 190 L min^{-1}, Hersteller: *VDE Solenoid Valves Italy*

Das Fließschema des Heiz- und Kühlkreislaufs ist in Abbildung 5-1 skizziert. Die Wärmeübertrager W-1 und W-2 können sowohl Heizen, als auch Kühlen. Der Wärmeübertrager W-3 kann ausschließlich Kühlen. Die Temperaturen im Vorlauf, Rücklauf und zwischen den Wärmeübertragern werden lokal angezeigt und auf dem Prozeßleitrechner erfasst.

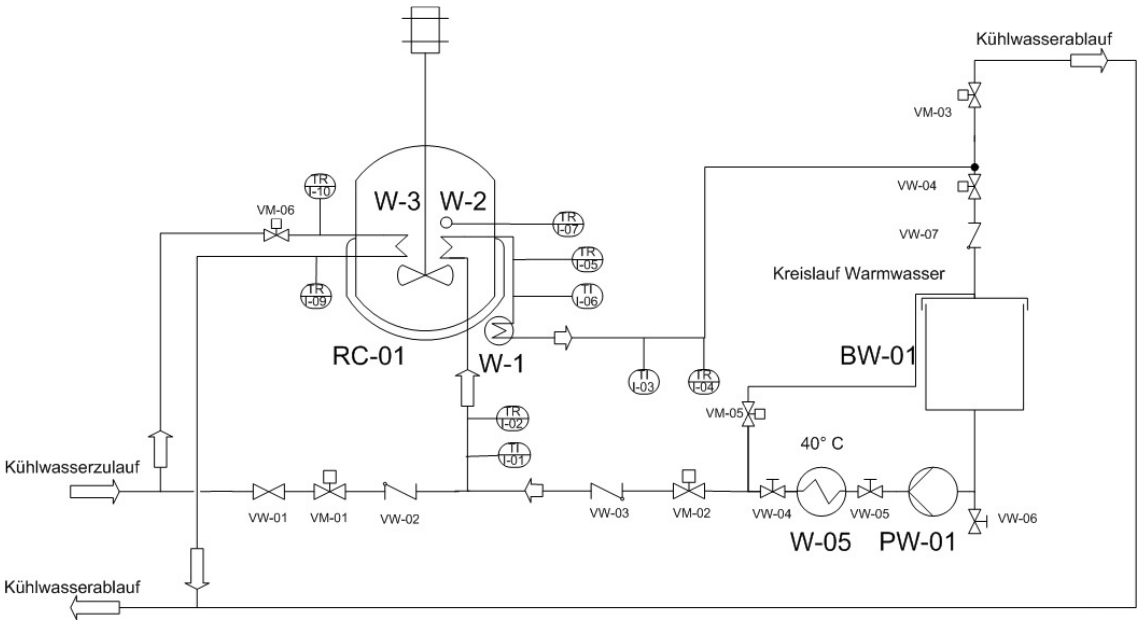


Abbildung 5-1 Fließschema Heiz- / Kühlkreislauf

Der Destillationskessel BL-03 wird über Halbrohrschalen mit Prozessdampf beheizt. Die Steuerung des Prozessdampfs erfolgt analog über einen *Samson* Regler. Eine aktive Kühlung des Destillationskessels ist nicht möglich. Die Butadienvorlage BC-01 wird durch einen außen anliegenden Silikonschlauch über einen Kryostaten *MGW Lauda RC 3* auf -20 °C temperiert. Als Kühlmedium wird einen Mischung aus Wasser und Glykol (1:1) eingesetzt.

5.3.1.3 Stahlkessel

Alle Stahlbauteile bestehen aus chemikalienbeständigem V4A Edelstahl (1.4571). Die Verbindungen zu den Stahlbauteilen werden geflanscht. Die Abdichtung erfolgt über PTFE-Ringdichtungen. Die Verschraubungen werden mit einem Drehmoment M = 150 Nm angezogen. Als Richtwerte für Flansche mit Nenndrücken von PN 6 bis PN 16 gelten Drehmomente von M = 110 bis 210 Nm. Alle Behälter sind entsprechend ihrer zulässigen Nennüberdrücke mit Sicherheitsventilen ausgestattet. An den Schnittstellen zum Glasbauteil sind zudem Druckschalter verbaut, die ab einem Überdruck von 0.5 bar automatisch den Stahlteil vom Glasteil abriegeln. Dies betrifft die Ventile VC-06 und VL-08. Die eingesetzten Stahlkessel in Tabelle 5-3 gelistet.

Tabelle 5-3 Spezifikationen der Stahlbehälter

Behälter	Funktion	V_{max} / L	p_{max} / bar	T_{max} / °C	Anschlüsse
RC-01	Reaktor	320	6 16[1)]	300	1 x DN150 5 x DN80 1 x DN50 2 x DN25[1)]
BL-03	Destillationskessel	300	3	300	2 x DN100 1 x DN80 2 x DN32 2 x DN25 1 x DN15
BC-01	Butadienvorlage	30	3	-	1 x DN50 2 x DN25

[1)] Reaktormantel

Der Reaktor RC-01 ist innen emailliert und damit gegen saure und basische Medien stabil. Er ist zweiteilig, d.h. er besteht aus einem Kessel und einer Haube. Durch ein

PTFE-Tauchrohr kann das Produkt abgesaugt werden. Weitere Einbauten des Reaktors sind ein Strömungsbrecher und die Wärmeübertrager W_2 und W_3.
Die Butadienvorlage BC-01 ist mit 100 m Silikonschlauch umwickelt, der mit Kühlmedium durchströmt wird. In Verbindung mit einer Isolierung kann der Behälter über den Kryostaten W-6 auf bis zu -20 °C gekühlt werden kann. Die Verbindung zum Reaktor RC-01 besteht aus einem 2 m Universaltankschlauch UTS 38 (DN38, PN16, Innenbeschichtung: hochmolekulares Polyethylen). Hier ist die Verbindung an den Flansch über Milchrohrgewinde verschraubt.

5.3.1.4 Glasbauteile

Alle Glasrohrleitung und Glasarmaturen werden von den Firmen *QVF* und *Schott* verwendet. Neben dem Planschliffsystem wird auch mit Kugelschliffsystem gearbeitet. Alle Flansche werden mit PTFE Ringdichteinlagen abgedichtet. Die Verbindung erfolgt über Systemschellenringe und Schrauben mit Federpaketen. Die Hauptrohrleitungen sind in Nennweite DN 25.
Die zulässigen Betriebsdrücke für Rohrleitungen, Ventile und Faltenbälge sind den Herstellerangaben entnommen und in Tabelle 5-4 als Übersicht aufgelistet. Die Vorlagegefäße für Lösungsmittel und Chemikalien sind ebenfalls von *QVF*. Die Spezifikationen der einzelnen Bauteile sind in Tabelle 5-5 gelistet.

Tabelle 5-4 max. Betriebsüberdruck der Glasbauteile

Bauteil	pn_{max} (T_{max} 200 °C)
DN 25 Glasrohr	4
DN 40 Glasrohr	4
DN 25 Faltenbalg	3
DN 40 Faltenbalg	3
DN 25 Ventile	3

Tabelle 5-5 Spezifikationen der Glasvorlagen

Vorlage	Funktion	Nennweite DN / mm	p_{max} / bar	Anschlüsse	Anschlüsse (Haube)	V / L
BL-01	Cyclohexan	300	1.0	1 x DN40	1 x DN80 1 x DN40	50
BL-02	Cyclohexan	450	0.6	1 x DN40	1 x DN100 2 x DN80 2 x DN40	100
BC-02	*sec*. BuLi	150	1.0	1 x DN25	1 x DN40 1 x DN15	10
BC-03	TMEDA	150	1.0	1 x DN25	3 x DN25	3
BC-04	Verteiler	280	1.0	3 x DN40 1 x DN25	-	10

Die Verbindung einiger Glasvorlagen miteinander erfolgt nicht über Glasrohre, sondern durch Schläuche. Dies betrifft einen Teil der Lösungsmittelsteigleitung von BL-02 über PL-01 zu BL-01. Hier wird Lösungsmittelschlauch LMS25 (DN 25, PN 16) von *Elaflex* verwendet. Die Verbindung von BL-01 und BC-01 bis BC-03 erfolgt über PTFE-Wellschlauch (DN 25, PN 6). Ebenso die Verbindung von BC-03 zu BC-04. Die Vorlagen BC-02 und BC-04 werden mit Universaltankschlauch UTS25 (DN 25, PN 16) von *Elaflex* verbunden. Analog sind BC-04 und VC-06 verbunden. Die Schutzgas und Vakuumleitungen sind größtenteils in Gewebe- und Spiralschlauch verlegt. Im Niederdruckteil der Gasversorgung werden vakuumfeste PVC-Schläuche (DN 25, PN 6) von *Obi* verwendet, im Hochdruckteil sind PVC Gewebeschläuche (DN9, PN 22) verbaut.

5.3.2 Hochdruckautoklaven und Equipment

Alle eingesetzten Hochdruckautoklaven werden in der hauseigenen Werkstatt gefertigt. Als Material wird ausschließlich V4A Edelstahl (1.474 SS) verwendet. Zugekauft werden alle Verschraubungen, Rohrleitungen, Ventile, Anzeigen und ggf. Rührwerke. Die Normverschraubungen werden über die Firmen *Hoke* und *HyLok* bezogen. Alle Bauteile sind aus 316 SS Edelstahl. Die Bauteile beider Firmen sind zueinander kompatibel. Bevorzugt werden Kugelhähne von HyLok mit speziellen PEEK-Dichtungen verbaut, die sich gegenüber den teflongedichteten Ventilen als robuster erweisen. Die Magnetrührkupplung des 100 mL Autoklaven stammt aus dem Hause *Premex*.

5.3.2.1 10 mL Fensterautoklav

Die Fensterautoklaven sind einfache Hohlzylinder, die an beiden Enden mit einem speziellen Borosilikat Sichtfenster verschlossen sind. Je nach Ausführung der Sichtfenster sind die Autoklaven bis 200 oder 400 bar ausgelegt. Über zwei aufgeschraubte Ventile kann der Autoklav befüllt, bzw. entspannt und entleert werden. Temperiert wird über eine Heizplatte, deren Regelung auf die Reaktormanteltemperatur steuert. Haupt-

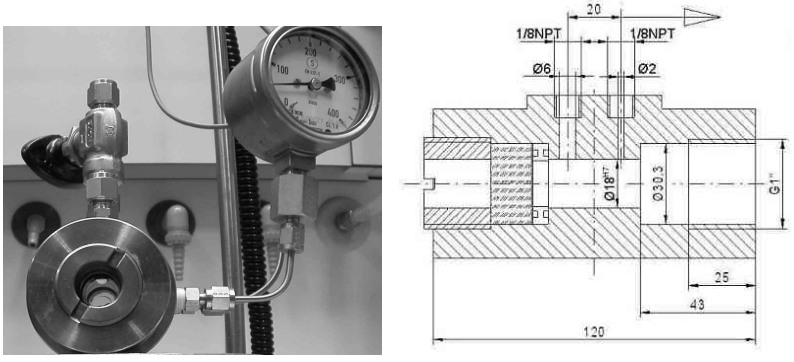


Abbildung 5-2 10 mL Fensterautoklav, Bild und Zeichnung

sächlich wird dieser Reaktortyp für Vorversuche und Untersuchungen zum Phasenverhalten genutzt.

5.3.2.2 20 mL Autoklav

Variante A: ohne Bodenauslass

Der 20 mL Autoklav ist ein Hohlmantel, der nur über Armaturen am Deckel befüllt, oder entleert werden kann. Am Deckel ist neben einem analogen Manometer seitlich ein Kugelhahn, sowie obenauf eine einfache Einfüllverschraubung montiert. Der Deckel wird über drei Inbusschrauben mit dem Topf verbunden und dichtet durch eine passgenaue Stahllippe ab. Der zulässige Betriebsüberdruck von 300 bar gilt für Temperaturen bis 120 °C. Temperiert wird über eine am Korpus anliegende Heizmanschette. Die maximale Heizleistung dieser Manschette liegt bei 100 W. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Regler der Firma *Eurotherm* der auf ein am Mantel befestigtes Thermoelement regelt. Die in Abhängigkeit von der Manteltemperatur vorliegende Innentemperatur wird vorab durch eine Kalibrierreihe bestimmt. Die Reaktionsmischung wird mit einem Magnetrührkern durchmischt, der über eine äußere Magnetrührplatte angetrieben wird.

Abbildung 5-3 20 mL Autoklav ohne Bodenauslass

Variante B: mit Bodenauslass

Die oben beschriebenen Autoklaven werden am Boden des Korpus mit einer 1/8“-Bohrung versehen. Über diese kann in *repetitiv batch*-Experimenten die Produktlösung entnommen werden, ohne den Autoklavendeckel öffnen zu müssen. Dazu wird entsprechend Abbildung 5-4 über ein Winkelstück ein Kugelhahn als Absperrventil angeschraubt. Dieser Zugang kann ebenfalls zur Substratzugabe genutzt werden. Temperierung und Durchmischung des Reaktors erfolgen analog zu Variante A. Zusätzlich besteht jedoch

Abbildung 5-4 20 mL Autoklav mit Bodenauslass

in späteren Experimenten die Möglichkeit über ein durch den Deckel montiertes Thermoelement auch die Innentemperatur zu messen.

5.3.2.3 100 mL Topfautoklav

Variante A: ohne Bodenauslass

Der 100 mL Autoklav ist analog zu den 20 mL Autoklaven aufgebaut. Als Metalldichtfläche gibt es hier jedoch einen austauschbaren Metallring. Alle erforderlichen Armaturen werden auf dem Deckel montiert. Dies sind ein Kugelhahn zur Gasversorgung, eine Berstscheibe als Sicherheitseinrichtung, ein Thermoelement zur Innentemperaturmessung, eine Einfüllverschraubung und ein Nadelventil zum Entspannen des Reaktors. Der Autoklav ist in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Druckstufen zugelassen. Bis zu einer Temperatur von 100 °C darf er bis 400 bar, bis 350 °C kann er bis 300 bar betrieben werden. Die Temperierung erfolgt über eine am Außenmantel anliegende Heizmanschette von *Jeka*, die über einen Regler der Firma *Eurotherm* gesteuert wird. Der Regelkreislauf steuert anhand der Reaktormanteltemperatur. Die Innentemperatur kann nur angezeigt werden. Die maximale Heizleistung liegt bei 100 W. Durch die verbaute Rührwelle von *Premex* kann die Reaktionslösung durchmischt werden.

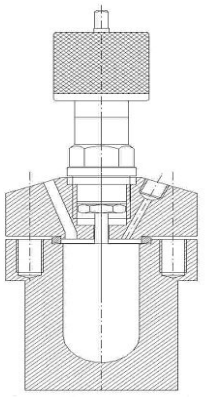


Abbildung 5-6 100 mL Autoklav

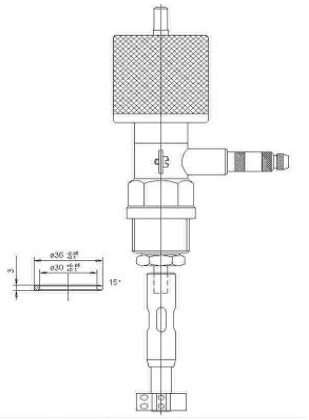


Abbildung 5-5 Rührwelle

Variante B: mit Bodenauslass und Katalysatorkörben

Für heterogene oder heterogenisierte Katalysatoren und zur Verbesserung der Substratzugabe, bzw. Entnahme wird der Reaktor modifiziert (Abbildung 5-7). In eine neue Bohrung im Boden des Autoklaven wird über einen 90° Winkel ein Kugelhahn montiert. Über diesen kann Substrat in den Autoklaven gefördert, oder Produkt entnommen werden. Zur Positionierung der Katalysatoren steht eine modulare Rührwelle zur Verfügung auf die entweder zwei Kata-

Abbildung 5-7 modifizierter Autoklav

lysatorkörbe oder ein Korb, ein Spritzschutz und ein Rührer gesteckt werden können. Durch die Anordnung der Körbe kann je nach Bedarf der Katalysator in den unteren oder oberen Teil des Innenraums positioniert werden. Der optionale Spritzschutz in Verbindung mit dem Sternrührer bietet die Möglichkeit zur guten Durchmischung der unteren Phase unter Schutz des oberen Katalysatorkorbs vor Spritzern. Die Rührerdrehzahl ist im Bereich von 0-1500 U min^{-1} frei wählbar.

5.4 Analytik

5.4.1 Gaschromatographie

Die Analysen zur Umsatzbestimmung der Katalysen mit α-Olefinen werden auf einem Gaschromatographen Trace GC Ultra der *Thermo Elektron Corporation* gemessen. Die Oligobutadiene und deren Produkte aus der Hydroformylierung können nicht über Gaschromatographie analysiert werden. Mit der Software Chrom Card Ver. 2.3.3 werden die gemessenen Datensätze ausgewertet. Die Trennung der Reaktionsgemische erfolgt auf einer Säule von *Varian* mit folgenden Parametern.

Säule:	CP-Sil 8CB (25 m, 0.25 mm ID, 0.5 µm DF)
Trägergas:	Helium, 3 mL min^{-1}, const. flow
Verdampfertemperatur:	300 °C
Detektor:	Flammenionisationsdetektor

Die jeweils gefahrenen Temperaturprogramme sind entsprechend den eingesetzten Substraten in nachstehender Tabelle 5-6 aufgelistet.

Tabelle 5-6 GC-Methoden zur Analyse der Hydroformylierungskatalysen

Methode	Substrat	Programm
1	1-Octen	50 °C, 3 min isotherm, 130 °C, 8 °C min^{-1}
2	1-Tetradecen	wie 4
3	1-Octadecen	wie 4
4	Substratmischungen	50 °C, 1 min isotherm, 80 °C, 12 °C min^{-1}, 1 min isotherm, 150 °C, 25 °C min^{-1}, 2 min isotherm, 250 °C, 20 °C min^{-1}, 5 min isotherm

Zur Auswertung der Chromatogramme werden die mit Testsubstanzen ermittelten Korrekturfaktoren und Retentionszeiten aus Tabelle 5-7 verwendet. Zur Eindeutigen Identifikation werden die Chromatogramme der Produkte mit denen der Referenzsubstanzen abgeglichen und eine Kontrolle über GC-MS Analytik durchgeführt.

Tabelle 5-7 Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der Olefine und Aldehyde

Substanz	Retentionszeit / min	Korrekturfaktor KF
1-Octen	[1] 2.91, [2] 2.38	0.9572
iso-Nonanal	[1] 8.63, [2] 5.86	1.2936
n-Nonanal	[1] 9.48, [2] 6.28	1.2936
1-Tetradecen	[2] 9.41	1.0135
iso-Pentadecanal	[2] 11.17	1.3423
n-Pentadecanal	[2] 11.42	1.3423
1-Octadecen	[2] 12.33	1.0952
iso-Nonadecanal	[2] 13.82	1.3936
n-Nonadecanal	[2] 14.03	1.3936

[1] Methode 1, [2] Methode 4

5.4.2 GPC

Die GPC Analytik wird mit einer HPLC-Pumpe PL-LC 1220 und einem Refraktionsindexdetektor ERC-7515A durchgeführt. Als Eluent wird Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt. Der Eluent enthält 250 mg L^{-1} 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) und wird bei 35 °C mit 1.0 mL min^{-1} gefördert. Die mit MZ-DVB Gel gepackten Trennsäulen sind jeweils 300 mm lang und 8 mm im Durchmesser. Der Durchmesser der Gelpartikel liegt bei 5 µm und die jeweiligen Porengrößen bei 50, 100, 1000, 10000 Å. Kalibriert wird mit einem Poly(methyl methacrylat) (PMMA) Standard.

5.4.3 Viskosimetrie

Die Viskosität wird auf einem Rotationsviskosimeter Physica UDS 200 von *Anton Parr* gemessen. Die Daten werden mit der Software US200/16 V2.50 aufgezeichnet. Es werden zwei verschiedene Messungen durchgeführt. Einerseits bei konstanter Drehzahl (n = 10 U min^{-1}) unter Variation der Temperatur von 30 °C bis 80 °C oder andererseits bei

konstanter Temperatur (T = 80 °C) und variabler Drehzahl im Bereich von 0.1 U min^{-1} bis 100 U min^{-1}.

5.4.4 NMR

Die NMR-Spektren werden auf dem NMR-Spektrometer DPX-300 der *Firma Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen (^{1}H: 300 MHz, ^{13}C: 75 MHz, ^{31}P: 121 MHz, ^{19}F: 282 MHz). Die Proben sind entsprechend ihrer Löslichkeit in deuteriertem Chloroform oder deuteriertem Wasser gelöst vermessen. Über das Restprotonensignal, bzw. das ^{13}C-Signal des Lösungsmittels werden die chemischen Verschiebungen gegen Tetramethylsilan als Referenz bestimmt. Bei ^{31}P-NMR-Spektren dient Phosphorsäure und bei ^{19}F-NMR-Spektren Fluortrichlormethan als externer Standard. ^{13}C-, ^{31}P- und ^{19}F-NMR-Spektren werden breitbandprotonenentkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zu TMS angegeben. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hz angegeben und die Multiplizitäten abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett.

5.4.5 Densitometrie

Die Bestimmung der Dichte wird mit einem Ultraschalldichtemessgerät vom Typ DMA 46 der Firma *Haraeus Paar* durchgeführt. Alle Proben werden bei Raumtemperatur (20 °C) vermessen.

5.4.6 Karl-Fischer Titration

Der Wassergehalt der Lösungsmittel für die Butadienoligomerisierungen wird durch Karl-Fischer Titration an einem Titrator 870KF der Firma *Metrohm* bestimmt.

5.4.7 ICP

Die ICP-Analysen zur Bestimmung von Rhodium oder Phosphorspuren werden im Auftrag durch die *Universität Dortmund* (Methode 1) oder bei *Currenta* (Methode 2) analysiert. Die Nachweisgrenze bei Methode 1 liegt für Rh bei 5 ppm und bei Methode 2 für Rh bei 1 ppm und Phosphor bei 2 ppm.

5.5 Reaktionskalorimetrie

5.5.1 Apparatur

Die Versuche zur thermodynamischen Charakterisierung der Oligomerisierung von 1,3-Butadien werden mit einem Reaktionskalorimeter RC-1 von *Mettler Toledo* durchgeführt. Das implementierte Reaktionsgefäß ist ein Edelstahlreaktor von *Büchi*, Typ 3-1L. Bei einem maximalen Reaktionsvolumen von 1 L liegt der zulässige Betriebsüberdruck bei 100 bar.

In den Versuchen wird die Geschwindigkeit des Rührers auf konstante 200 U min^{-1} eingestellt. Temperiert wird über zwei Thermostaten, wovon einer ein kaltes Reservoir bei -20 °C, der andere ein warmes Reservoir bei 100 °C darstellt. Über entsprechende Mischung wird die gewünschte Temperatur eingestellt. Durch diese Anordnung kann rasch auf notwendige Temperaturänderungen reagiert werden um einen isothermen Betrieb zu gewährleisten. Der Deckel des Autoklaven wird über eine zusätzliche Heizung auf konstant 100 °C gehalten, wodurch ein kalkulierbarer Wärmefluss in das System entsteht. Kondensation von Lösungsmitteln oder anderen Komponenten der Reaktionsmischung wird so ebenfalls unterbunden. Das System wird unter Argon als Inertgas betrieben und ist mit einer 40 mL Substratvorlage verbunden.

Abbildung 5-8 Reaktionskalorimeter

5.5.2 Experimente mit dem Reaktionskalorimeter

Der Reaktor wird bei 20 °C mit 649 g Cyclohexan befüllt und auf 40 °C thermostatisiert. Vor der eigentlichen Messung muss das System kalibriert werden, damit die Gesamtwärmekapazität des Reaktorinnenraums mit Lösungsmittel und allen Einbauten bestimmt werden kann. Durch eine eingebaute Kalibrierheizung wir zweimal im Abstand von 30 min für eine Dauer von 10 min das thermische Gleichgewicht gestört. Die zur Rekalibrierung erforderliche reduzierte Wärmemenge wird über die Messanordnung gemessen und daraus die Wärmekapazität des Systems bestimmt.

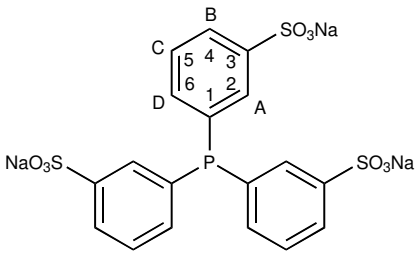
Im Anschluss an die Vorbereitungen werden 20.0 mL *sec*-Butyllithiumlösung (1.4 M in Cyclohexan) und 0.25 mL TMEDA in den Reaktor gegeben. Die angeschlossene 40 mL Vorlage wird zunächst auf -10 °C gekühlt, um 1,3-Butadien einzukondensieren. Einmal mit dem Substrat befüllt, wird auch sie auf 40 °C temperiert und unter 5 bar Argonüberdruck gesetzt.

Damit ist sichergestellt, dass der Reaktand nach dem Start der Reaktion zügig und vollständig in den Reaktor überführt wird. Die Butadieneinwaage liegt bei 5 g.

Die Messung und damit die Reaktion werden über das Aufpressen des Butadiens in den Reaktor gestartet. Dieser Vorgang dauert ca. 30 s. Nach insgesamt 45 min Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von 1.5 mL Methanol gequencht. Nach weiteren 30 min Ruhezeit wird eine erneute Kalibrierung durchgeführt. Damit ist der Versuch beendet. Die gemessenen Daten werden später entsprechend ausgewertet, um aus den Wärmeflüssen die benötigten Werte zu bestimmen.

5.6 Synthesen

5.6.1 Synthese von metasulfoniertem Triphenylphosphin (TPPTS)



Formel 5-1 Triphenylphosphin-3,3',3"-trisulfonsäure Trinatriumsalz (TPPTS)

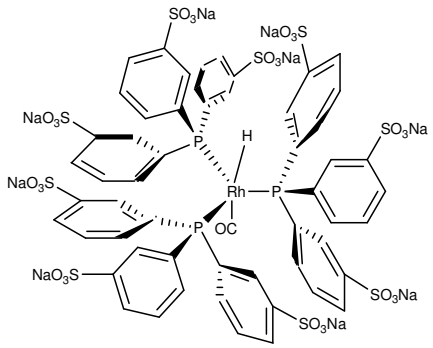
Die Synthese wird analog den Literaturvorgaben durchgeführt.[132, 158, 159] 8 g (30.5 mmol) Triphenylphosphin (TPP) werden in einem Schlenkgefäß auf 10 °C gekühlt und langsam unter Rühren mit 13.7 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Wenn das gesamte TPP in der Schwefelsäure gelöst ist, werden 72.7 g (71 gew.% SO_3) rauchende Schwefelsäure hinzu getropft. Über einen Zeitraum von ca. 8 h lässt man die Lösung langsam auf RT erwärmen. Nach insgesamt 12 h Reaktionszeit wird die Reaktion auf 6 °C herunter gekühlt und vorsichtig mit 200 mL entgastem Wasser gequencht. Es folgt eine Extraktion mit zweimal je 50 g Tributylphosphat. Die Tributylphosphatphase kann dann mit 50% NaOH-Lsg neutralisiert werden, wobei ein dunkler Feststoff ausfällt, der fünfmal mit je 100 mL Ether gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus einer Lösung von 50% Wasser und 50% Methanol erhält man einen weißen Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 5.20 g (9.15 mmol) TPPTS, was 30% der Theorie entspricht. Der Anteil Phosphinoxid liegt bei 5%.

Analytik:[158-161]

^{1}H-NMR (D_2O, 300 MHz) δ / ppm = 7.53 (3H, CH(D)); 7.87 (m, 6H, CH(A, C)), 8.26(3H, CH(B))

^{13}C-NMR (D_2O, 75 MHz)	δ / ppm = 129.1 (C^4); 132.4 (C^5); 133.15 (C^6); 139.2 (C^2); 139.4 (C^1); 145.82 (C^3);
^{31}P-NMR (D_2O, 121 MHz)	δ / ppm = -5.5 (s)

5.6.2 Synthese von [HRh(CO)(TPPTS)$_3$]



Formel 5-2 [HRhCO(TPPTS)$_3$]-Komplex

5.6.2.1 Alternative 1

Die Synthese wird mit Abwandlungen zu Literaturvorgaben durchgeführt.[132, 162] Es werden 30 mg (0.114 mmol) [Rh(CO)$_2$acac] in einem Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und mit 8.9 mL einer 0.046 M (0.40 mmol) wässrigen TPPTS-Lösung versetzt. Über eine Kanüle wird anschließend Synthesegas mit 1 bar Überdruck in den Gasraum über der Lösung eingeleitet. Die Lösung wird 3 h lang unter Synthesegasatmosphäre bei RT gerührt. Die anfangs tief orange/ braune Lösung verfärbt sich nach ca. 5 min hellgelb. Zunächst unvollständig gelöster Precursor ist nach ca. 1 h vollständig gelöst.
Der [HRh(CO)(TPPTS)$_3$]-Komplex wird dann mit ca. 10 mL synthesegasgesättigtem Ethanol$_{abs.}$ aus der Reaktionslösung ausgefällt und abfiltriert. Der Filterkuchen kann anschließend mit wenig Ethanol gewaschen werden. Nach Trocknung unter Hochvakuum erhält man einen leuchtend gelben Feststoff. Die Ausbeute beträgt 196 mg (0.108 mmol) [HRh(CO)(TPPTS)$_3$]. Dies entspricht 97.73% der Theorie.

5.6.2.2 Alternative 2

In einem Schlenkrohr werden 103.2 mg (0.39 mmol) [Rh(CO)$_2$acac] und 682.0 mg (1.19 mmol) TPPTS vorgelegt und mit 5 mL entgastem Wasser versetzt. Die Lösung ist zunächst trüb und braun. Der Rhodiumprecursor ist nur schlecht in Wasser löslich.

Über eine Kanüle wird direkt in die Lösung Synthesegas bei RT und Atmosphärendruck eingeleitet. Daraufhin schlägt die Farbe schlagartig auf hellgelb um. Nach 6 h werden 12 mL synthesegasgesättigtes Ethanol in die Lösung gegeben. Erst nach Abkühlen auf -18 °C fällt ein hellgelber Feststoff aus der Lösung aus. Dieser wird unter Schutzgas abfiltriert und im Vakuum bei 1 mbar getrocknet. Die gemessene Ausbeute liegt bei 709 mg (0.386 mmol). Das entspricht 99% der Theorie.

Analytik:[132, 158]

^{1}H-NMR (D_2O, 300 MHz)	δ / ppm = 7.0-7.78 (m, 36H, C_6H_5); -9.66 (d, 1H, ^{2}J(Rh, H)=13.3 Hz RhH)
^{31}P-NMR (D_2O, 121 MHz)	δ / ppm = 44.4 (d, ^{1}J(Rh, P)=156 Hz)

5.6.3 Imprägnierung des Trägermaterials mit Katalysatorkomplex

Der für die Hydroformylierung von Olefinen < C_{18} verwendete Katalysator wird durch Imprägnierung des [HRh(CO)(TPPTS)$_3$] Komplex auf einem Träger hergestellt. Im Lauf der Arbeiten wird die Imprägnierungsmethode verfeinert und modifiziert. Als Trägermaterialien werden Amberlyst 26 OH oder Dowex Marathon A2, sowie anfangs Trisopor 50 und Trisopor 137 eingesetzt. Die fertigen Katalysatoren sind sauerstoffempfindlich und werden unter Argon gelagert. Entsprechend geschützt sind sie auch über Monate hinweg lagerfähig.

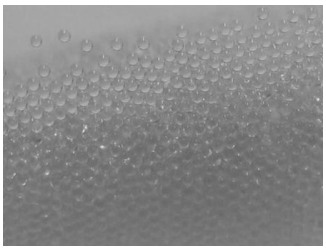


Abbildung 5-9 Dowex basierter Katalysator

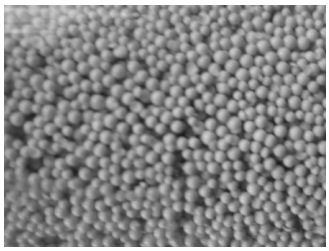


Abbildung 5-10 Amberlyst basierter Katalysator

5.6.3.1 Imprägnierungsmethode A

Die ersten Immobilisierungsversuche werden entsprechend den Literaturangaben durchgeführt.[137] Die benötigte Menge des vorbereiteten Trägers wird in ein Schlenkrohr eingewogen und unter Vakuum bei leichtem Erhitzen entgast und getrocknet. Durch Differenzwägung kann dann die genaue Einwaage, bzw. die Menge entfernten Wassers bestimmt werden. Besonders Ionentauscher sind stark hygroskopisch und nehmen sehr schnell Wasser aus der umgebenden Atmosphäre auf.

Der Träger wird dann mit der erforderlichen Menge des Komplexes, sowie zusätzlich einem 3.8-fachen Überschuss des eingesetzten Liganden versetzt. Als Solvens werden abschlie-

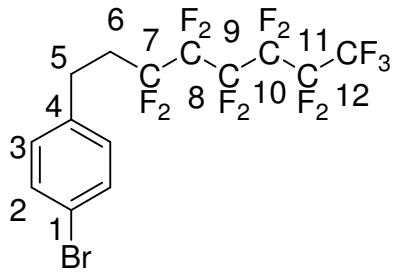
ßend 3 mL Wasser pro Gramm Träger hinzugefügt. Der Komplex bildet eine leuchtend gelbe Lösung. Das Trägermaterial wird 3 h mit der wässrigen Komplexlösung bei RT geschüttelt oder durch Rühren mit Magnetrührstäbchen suspendiert. Dabei wird ein Teil des Trägermaterials mechanisch zermahlen. Die Lösung entfärbt sich langsam, bis sie schließlich klar wird. Nach anschließender Filtration und zweimaligem Waschen mit $Ethanol_{abs.}$ kann der beladene Träger unter Hochvakuum getrocknet werden, so dass man ein rieselfähiges Material erhält. Nach dieser Methode werden die Träger mit 8.5% Katalysatorkomplex, sowie einem zusätzlichen 3.8 – fachen Überschuss an Ligand beladen.

5.6.3.2 Imprägnierungsmethode B

Ausgehend von Methode A wird eine Vorschrift zur Katalysatorpräparation entwickelt, die ein schonendes und reproduzierbares Imprägnieren der Träger mit den Komplexen erlaubt. Die angegebenen Mengen sind nur exemplarisch zu verstehen und entsprechen dem Ansatz *20070821a*. In einem Schlenkrohr werden 63.4 mg (0.03 mmol) $[HRh(CO)(TPPTS)_3]$ eingewogen und in 10 mL entgastem Wasser gelöst. Die Lösung ist zunächst braun, da der Komplex in Lösung zunächst zerfällt. Über eine Kanüle wird Synthesegas (p: 1 bar) in die Lösung eingeleitet. Nach ca. 2 min wechselt die Farbe auf Zitronengelb. Die erhöhte Konzentration von CO verschiebt das Dissoziationsgleichgewicht wieder auf Seite des $[HRh(CO)(TPPTS)_3]$. In ein weiteres Schlenkrohr werden 1.235 g Amberlyst 26-OH eingewogen und im Vakuum bei 1 mbar entgast und soweit getrocknet, bis er rieselfähig ist. Die Farbe hellt auf hellgelb bis hellrosa auf. Durch Differenzwägung ergibt sich eine vorläufige Trockenmasse von 0.780 g. Die Komplexlösung wird auf den vorbereiteten Träger gegeben. Durch Einleiten von Synthesegas über eine Kanüle (p: 1 bar), wird die Mischung suspendiert. Nach ca. 10 min ist die Färbung der Lösung schon deutlich schwächer, nach 2 h ist sie nicht mehr erkennbar. Nach weiterem Einleiten von Synthesegas über Nacht wird der beladene Ionentauscher unter Inertgasatmosphäre abfiltriert und unter Vakuum bei 1 mbar so weit getrocknet, bis er rieselfähig ist. Abwechselnd zum Evakuieren wird er immer wieder mit Synthesegas begast. Er ist nun hellgelb und hat eine Masse von 1.010 g. Bezogen auf die Gesamtmasse verbleiben 0.167 g, d.h. 16.5% Wasser aus der Imprägnierung.

5.6.4 Synthese des perfluorierten Liganden 4-H^{2}F^6-TPP

Synthese von 1-Brom-4(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-benzol



Formel 5-3 1-Brom-4(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-benzol

In einem 500 ml Dreihalsrundkolben werden 50 g (0.22 mol) 1,4-Dibrombenzol in 200 mL Et_2O zu einer Mischung aus 6.08 g (2.25 mol) Mg-Spänen und 12 mL Et_2O so langsam zugetropft, dass die Reaktionslösung langsam siedet. Nach vollständiger Zugabe wird über Nacht bei RT gerührt. Zur Bestimmung des Gehalts der Grignardlösung werden 1 mL der Probe mit 0.1N NaOH titriert. Die Titration ergibt einen Umsatz von ca. 99%.

Bei -20 °C wird dann das Grignardreagenz zu einer Lösung aus 104.18 g (0.22 mol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-8-iod-octan und 1.6 g Cu[I]Cl in 150 mL THF getropft. Der Reaktionsansatz wird nach beendeter Zugabe auf RT erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Anschließend wird mit 150 mL ges. NH_4Cl-Lösung hydrolysiert und viermal mit 50 mL Et_2O extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird der Ether unter Hochvakuum bei RT entfernt. Zurück bleibt eine gelb-braune, ölige Suspension, die bei 1 10^{-3} mbar über einer Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert wird (Tabelle 5-8).

Tabelle 5-8 Destillation des Rohprodukts

Fraktion	Sdp (1 10^{-3} mbar) / °C	m / g	Farbe
1	30 - 35	15.60	rötlich
2	58 - 76	20.36	farblos
3	79 - 85	24.35	farblos

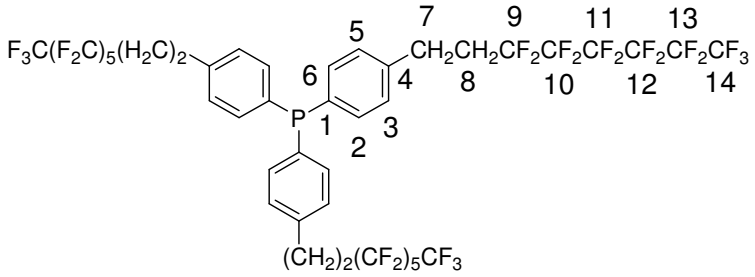
Ausbeute: 44.71 g (88.87 mmol), farblose Flüssigkeit, 40.39% der Theorie.

Summenformel: $C_{14}H_8BrF_{13}$ (503.10 g mol^{-1})

Analytik:[6, 163]

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ = 2.38 (m, 2H, CH_2(5)); 2.91 (m, 2H, CH_2(6)); 7.11 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH(3)); 7.47 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH(2))

Synthese von Tri-[3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-phenyl]-phosphan



Formel 5-4 Tri-[3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-phenyl]-phosphan

In einen Dreihalskolben werden 25.6 g (51 mmol) 1-Brom-4(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-benzol in 80 ml Et_2O gegeben und auf -35 °C herunter gekühlt. Es bildet sich hierbei eine farblose Suspension. Zu dieser werden langsam 30.1 ml (51 mmol) 1.7 M *n*-BuLi getropft, wobei sich der Ansatz schwach gelb färbt. Dann wird die Lösung für 10 min auf 0 °C erwärmt und anschließend wieder auf -20 °C gekühlt. Dem Ansatz werden langsam 2.33 g (17 mmol) PCl_3 (frisch destilliert) in 30 ml Et_2O zugetropft. Die entstehende bräunliche Suspension rührt über Nacht bei RT und wird mit 80 ml ges. NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion mit je 60 ml Et_2O wird 1 h über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum bei RT entfernt. Es bleibt eine braun-gelbe, zähe Masse zurück, die zweimal aus Ethanol umkristallisiert wird. Daraus kann ein farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 9.28 g (7.14 mmol), farbloser Feststoff, 42% der Theorie.
Summenformel: $C_{42}H_{24}F_{39}P$ (1300.6 g mol^{-1})
Analytik:[6, 163]

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz)	δ / ppm = 2.16-2.43 (m, 6H, CH_2(8)); 2.80-2.88 (m, 6H, CH_2(7)); 7.13-7-18 (m, 12H, CH_2(2,3, 5, 6))
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz)	δ / ppm = 26.2 (s, C^7); 32.8 (t, $^2J_{(FC)}$=22.2 Hz, C^8); 105-145 (m, C^{9-14}); 128.6 (d, $^2J_{(PC)}$=7.0 Hz, $C^{2, 6}$); 135.6 (d, $^1J_{(PC)}$=10.7 Hz, C^1); 134.2 (d, $^3J_{(PC)}$=19.4 Hz, $C^{3, 5}$); 140.1 (d, C^4)
^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 121 MHz)	δ / ppm = -7.1 (s)

5.7 Oligomerisierung von 1,3-Butadien

5.7.1 Laborsynthese im 1 L Maßstab

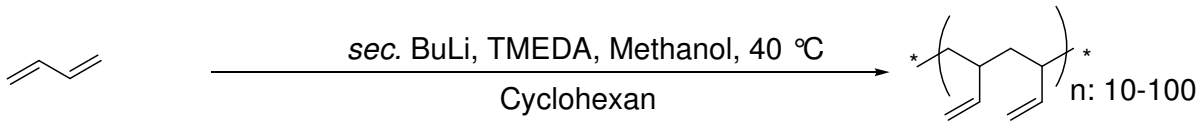
Die Versuche zur Polymerisation im 1 L Maßstab werden in den Laboratorien der Universität Bayreuth durchgeführt. Alle Chemikalien und Geräte stammen aus den dortigen Beständen. Das Butadien wird aus der Vorratsflasche durch eine Reinigungsanlage über eine Ringleitung direkt an den Versuchsaufbau geleitet. Als Reaktor wird ein 1 L Glasreaktor der Firma *Büchi* mit einem maximalen Betriebsdruck von 6 bar bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 200 °C verwendet. Es ist ein Doppelmantelreaktor mit einem 200 mL Temperiermantel. Der Innendurchmesser beträgt 72 mm, die Höhe 204 mm. Gerührt wird über einen Edelstahlblattrührer der mechanisch von einem *IKA-Eurostar* Rührmotor angetrieben wird.

Durchführung

Es werden 200 mL 1,3-Butadien in eine Glasvorlage, die auf -20 °C temperiert ist, einkondensiert, zur Trocknung mit 20 mL (1.4 M in Cyclohexan)Dibutylmagnesiumlösung versetzt und dann über eine geschlossene Leitung in eine Glasbürette einkondensiert. Die Glasbürette ist direkt an den Reaktor angeschlossen. In dem zuvor beschriebenen Glasreaktor werden unter Inertgasatmosphäre 500 mL Cyclohexan auf 40 °C temperiert. Die Rührerdrehzahl wird auf 300 U min^{-1} eingestellt. Über ein Septum werden erst 18.22 mL (1.37 M) *sec.* Butyllithium, dann 0.24 mL TMEDA in das Lösungsmittel gespritzt. Der Reaktor wird danach evakuiert und das 1,3-Butadien aus der Vorratsbürette mit N_2 Überdruck in den Reaktor gepresst. Die Reaktorinnentemperatur steigt dabei schlagartig auf 43.5 °C, der Überdruck auf 0.3 bar. Nach 2 min liegt die Temperatur noch bei 42.6 °C und nach 30 min bei 40.7 °C. Der Druck ist auf 0.1 bar abgefallen und bleibt auch nach 2 h weiteren Rühren bei 40.0 °C konstant. Zum Abbruch der Reaktion werden ca. 10 mL Methanol in die Reaktionslösung gegeben, wobei ein Temperatursprung auf 44.5 °C zu beobachten ist. Der Druck steigt nur unmerklich auf 0.15 bar an. Die Rohproduktlösung wird über Silikagel filtriert und das Cyclohexan am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 20 mbar abdestilliert. Es verbleibt eine farblose leicht süßlich riechende Flüssigkeit von öliger Konsistenz. Die Produktqualität wird nicht weiter analysiert. Die aus der Reaktionsführung gewonnen Erkenntnisse über die Wärmeentwicklung in den einzelnen Schritten sind Basis für die thermodynamischen Untersuchungen und die Konzeption der Pilotanlage.

5.7.2 Synthese von Butadienoligomeren in der Pilotanlage

Im Rahmen des Upscaling der Butadienoligomerisierung werden in der Polymerisationsanlage vier Synthesen durchgeführt. Zur Reinigung der Anlage wird der Kessel einmal mit 50 L Isopropanol und anschließend mit 50 L Dichlormethan ausgekocht, bzw. alle Vorlagen und Rohrleitungen gespült. Restliches Lösungsmittel wird über die Vakuumpumpe entfernt.



Schema 5-1 Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien

5.7.3 Synthese 1

Vorbereitung

Die gesamte Pilotanlage wird gemäß Betriebsanweisung geprüft und in einen betriebsbereiten Zustand versetzt. Damit ist gewährleistet, dass alle Versorgungsmedien, wie Pressluft, Kühlwasser, Prozessdampf, Strom, Inertgas und Vakuum zur Verfügung stehen. Alle Rohrleitungen, Ventile und Behälter stehen unter Schutzgasatmosphäre.

In den Destillationskessel BL-03 werden über eine Fasspumpe aus einem 200 L Lösungsmittelfass 200 L Cyclohexan gepumpt. Vorab wird dem Fass eine kleine Probe entnommen, die mittels Karl-Fischer Titration auf ihren Wassergehalt geprüft wird (25 ppm).

Der Destillationskessel BL-03 wird mit Prozessdampf langsam aufgeheizt. Nach ca. 1.5 h Aufheizphase siedet das Lösungsmittel unter starkem Rückfluss. Über dem Rückflusskühler wird ein leichter Inertgasstrom eingestellt. Der anfängliche Prozessdampfdruck wird von 2.5 bar nach 1 h auf 1 bar reduziert. Zur Trocknung werden 135 mL (1.2 M) *n*-BuLi zugesetzt. Das Lösungsmittel siedet für weitere 3 h unter Rückfluss, bevor durch zeitgleiches Schließen des Ventils VD-09 und Öffnen von VD-08 der Rückflusskühler vom System abgekoppelt und auf die Destillationsbrücke umgeschaltet wird. Über einen Zeitraum von 4 h werden ca. 150 L Lösungsmittel destilliert. Die ersten 70 L werden sofort über die entsprechende Leitung in den Reaktor RC-01 gefördert. Von den verbleibenden 80 L werden weitere 40 L in RC-01 und 40 L in den Behälter BL-02 gepumpt. Aus dem destillierten Lösungsmittel wird eine Probe gezogen und erneut mittels KF-Titration der Wassergehalt bestimmt. Er liegt bei 12 ppm. Der Kessel RC-01 wird auf 40 °C temperiert. Steuerung und Kontrolle aller Anlagenparameter erfolgt ab diesem Zeitpunkt über das Fieldpoint Steuerungssystem. Die Butadienvorlage BC-01 wird über den Kryostaten W-6 auf -20 °C temperiert.

Tabelle 5-9 Destillation von Cyclohexan

t / min	Soll-Temperatur, T_{Soll} / °C	Ist-Temperatur, T_{Ist} / °C
0	55	20
5	55	28
7	55	35
11	55	51
16	65	59
22	70	70
34	75	75
37	76	76
90	77	76

Entsprechend den Bedienvorschriften wird die Aufarbeitungsanlage für Butadien geprüft und in Betrieb genommen. Über einen Zeitraum von ca. 5 h werden aus der Butadienvorratsflasche BC-04 knapp 2.7 kg Butadien in den Zwischenspeicher BC-05 einkondensiert. Nach Überführung in eine Wägevorlage wird eine Einwaage von 2621 g (48.49 mol) Butadien bestimmt. Daraus werden die erforderlichen Mengen der anderen Einsatzstoffe abgeleitet. Das Butadien wird aus der Wägevorlage über das Ventil VC-10 in die gekühlte Butadienvorlage BC-01 überführt. Durch eine an die Wägevorlage angeschlossene Argonleitung (p_{max} = 6 bar) wird der Behälter vorsichtig unter 2.5 bar Überdruck gesetzt um das Behältnis möglichst vollständig zu entleeren.

In die Vorlage BC-02 werden unter Schutzgas 1.86 L (1.4 M) *sec.*-Butyllithium eingefüllt und mit ca. 2 L Cyclohexan aus der Solvensvorlage BL-01 verdünnt. In den Behälter BC-03 werden unter Schutzgas ca. 22 mL TMEDA überführt, das ebenfalls aus der Solvensvorlage BL-01 mit 1 L Cyclohexan verdünnt wird.

Reaktionsführung

Zuallererst wird das *sec.*-Butyllithium in den Reaktor RC-01 überführt und die entsprechende Vorlage mit ca. 5 L Cyclohexan nachgespült. Danach wird das TMEDA hinzugegeben, wobei ebenfalls mit ca. 5 L Solvens nachgespült wird. Der Prozessrechner verzeichnet nach der Zugabe von TMEDA einen leichten Temperatursprung um ca. 0.5 °C. Es wird ca. 10 min gewartet um erneut die wichtigsten Anlagenteile zu prüfen und die Temperierung ins Gleichgewicht zu bringen. Das Butadien in der Vorlage BC-01 ist auf -20 °C herunter gekühlt und wird über das Inertgaspolster unter 2 bar Überdruck gehalten. Es werden nacheinander die Ventile VC-01 und VC-02 geöffnet, wodurch das Butadien schlagartig in den Reaktor RC-01 gepresst und damit die Reaktion gestartet wird. Der Systemdruck im Reaktor steigt auf 1 bar und die Temperatur von 40.0 °C auf 40.7 °C. Nach 4 min ist die Temperatur wieder auf

40.0 °C herunter geregelt. Manuell wird dann die Pressluft abgeschaltet und abgelassen, wodurch sich das Ventil VQ-01 sofort öffnet und die Inhibitorlösung aus der Quenchvorlage in den Reaktor schießt. Es handelt sich um eine Lösung aus 2 g BHT in 200 mL Methanol. Dadurch wird die Reaktion sofort gestoppt. Dieser Vorgang dient ausschließlich zum Test dieser Sicherheitseinrichtung. Durch das Quenchen der Reaktion wird ein sprunghafter Temperaturanstieg von 40 °C auf 42 °C verzeichnet. Für den Test der Sicherheitsventile an den Glasanlagen wird das Ventil VS-12 geöffnet. Über die Gaspendelleitung kann nun der Reaktordruck in die Glasanlagen gelangen. Ordnungsgemäß öffnen bei 0.5 bar die Sicherheitsventile und lassen damit den Überdruck ab. Problematisch ist hierbei, dass die Überdruckventile noch nicht direkt mit der Abluft verbunden sind. In den folgenden Synthesen wird dies geändert. Der Druck im Reaktor ist dann nach 10 min auf 0.3 bar gefallen. Nach insgesamt 20 min wird die Heizung ausgeschaltet, die Lösung aber für weiterer 16 h gerührt.

Aufarbeitung

Auf den Kühlschlangen des Reaktors hat sich ein weißer Feststoff abgesetzt. Sonst ist die Lösung klar und annähernd farblos bis leicht gelbstichig. Die Reaktionslösung wird 3-mal mit 20 L Wasser gewaschen. Das Wasser wird dazu über das Mannloch an RC-01 zugegeben, die Mischung für 5 min gerührt und die Wasserphase über das Tauchrohr in ein fahrbares 30 L Gefäß gepumpt. Der pH-Wert der wässrigen Phase sinkt nach dem dritten Durchlauf von pH 14 auf pH 7. Die so aufbereitete Produktlösung wird in den Destillationskessel BL-03 gefördert. Bei Sieden unter Rückfluss wird restliches Butadienmonomer über den Rückflusskondensator ausgetrieben. Nach 3 h Sieden unter Reflux werden ca. 80 L Cyclohexan über die Destillationsbrücke abdestilliert. Das Produktkonzentrat wird nach Abkühlen in ein Stahlfass überführt und in 10 L Portionen am Rotationsverdampfer bis auf das reine Oligomer eingeengt. Es wird bei 50 °C und 1 mbar das restliche Cyclohexan abdestilliert. Das Produkt ist stark gelb und dünnflüssig.

Ausbeute: Nach Entfernung des Lösungsmittels können 2.2 kg Produkt isoliert werden. Bezogen auf die eingesetzte Menge entspricht dies einer Ausbeute von 84%.

Analytik:

Das Produkt wird mittels NMR, GPC, Viskosimetrie, Densitometrie charakterisiert. Die Resultate sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 0.88 (m), 1.36 (m), 2.05 (s), 4.98 (s) 5.40 (s).

Tabelle 5-10 Eigenschaften von Oligomer 1

GPC			^{1}H-NMR	Viskosimetrie	Densitometrie
M_n	M_w	D	1,2 zu 1,4-Anteil	$\eta_{30\ °C}$ / mPa s	$\rho_{20\ °C}$ / g mL^{-1}
634	681	1.074	1 : 2.6	1.82	0.887

5.7.4 Synthese 2

Vorbereitung

Die Vorbereitung zur Synthese von Oligomer 2 erfolgt ganz analog zu Oligomer 1. Das Lösungsmittel hat zu Beginn einen Wassergehalt von 32 ppm, der nach Destillation auf 15 ppm gesenkt werden kann. Zur Trocknung werden bei der Destillation 140 mL (1.2 M) *n*-BuLi zugesetzt.

Über einen Zeitraum von ca. 5 h werden aus der Butadienvorratsflasche BC-04 knapp 2.2 kg Butadien in den Zwischenspeicher BC-05 einkondensiert. Nach Überführung in eine Wägevorlage wird eine Einwaage von 3150 g (58 mol) Butadien bestimmt. Daraus werden die erforderlichen Mengen der anderen Einsatzstoffe abgeleitet. Das Butadien wird aus der Wägevorlage über das Ventil VC-10 in die gekühlte Butadienvorlage BC-01 überführt. Durch eine an die Wägevorlage angeschlossene Argonleitung (p_{max} = 6 bar) wird der Behälter vorsichtig unter 2.5 bar Überdruck gesetzt um das Behältnis möglichst vollständig zu entleeren.

In die Vorlage BC-02 werden unter Schutzgas 0.5 L (1.4 M) *sec.*-Butyllithium eingefüllt und mit ca. 2 L Cyclohexan aus der Solvensvorlage BL-01 verdünnt. In den Behälter BC-03 werden unter Schutzgas ca. 10 mL TMEDA überführt, das ebenfalls aus der Solvensvorlage BL-01 mit 1 L Cyclohexan verdünnt wird.

Reaktionsführung

Zuallererst wird das *sec.*-Butyllithium in den Reaktor RC-01 überführt und die entsprechende Vorlage mit ca. 5 L Cyclohexan nachgespült. Danach wird das TMEDA hinzugegeben, wobei ebenfalls mit ca. 5 L Solvens nachgespült wird. Der Prozessrechner verzeichnet nach der Zugabe von TMEDA einen leichten Temperatursprung um ca. 0.7 °C. Es wird ca. 10 min gewartet um erneut die wichtigsten Anlagenteile zu prüfen und die Temperierung ins Gleichgewicht zu bringen. Das Butadien in der Vorlage BC-01 ist auf -20 °C herunter gekühlt und wird über das Inertgaspolster auf 2 bar Überdruck gehalten. Es werden nacheinander die Ventile VC-01 und VC-02 geöffnet, wodurch das Butadien schlagartig in den Reaktor RC-01 gepresst und damit die Reaktion gestartet wird. Der Systemdruck im Reaktor steigt auf 1 bar und die Temperatur von 40.0 °C auf 40.5 °C. Nach 4 min ist die Temperatur wieder auf 40.0 °C herunter geregelt. Der Druck im Reaktor ist nach 20 min auf 0.5 bar gefallen. Nach insgesamt 4 h wird die Heizung ausgeschaltet, die Lösung aber für weitere 16 h gerührt. Abschließend wird über den Prozeßleitrechner das Ventil VQ-01 ausgelöst und die Inhibitorlösung aus 200 mL Methanol und 2 g BHT in den Reaktor gepresst. Damit wird die lebende Polymerisation abgebrochen. Es wird ein Temperatursprung von 20 °C auf 20.8 °C verzeichnet.

Aufarbeitung

Die Produktlösung im Reaktor erscheint klar und farblos. Sie wird über das Tauchrohr ohne weitere Aufarbeitung in den Destillationskessel BL-03 überführt und dort durch Abdestillieren von Cyclohexan bei 80 °C auf ca. 50 L eingeengt. Das verbliebene Konzentrat wird am Rotationsverdampfer weiter eingeengt, bis das Oligomer weitestgehend lösungsmittelfrei ist. Es wird bei 50 °C und 1 mbar das restliche Cyclohexan abdestilliert. Das Produkt ist gelblich und hat eine honigartige Konsistenz.

Ausbeute: Nach Entfernung des Lösungsmittels können 3.1 kg Produkt isoliert werden. Bezogen auf die eingesetzte Menge entspricht dies einer Ausbeute von 98%.

Analytik:

Das Produkt wird mittels NMR, GPC, Viskosimetrie, Densitometrie charakterisiert. Die Resultate sind in Tabelle 5-11 zusammengefasst.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 0.88 (m), 1.29 (m), 2.05 (s), 4.98 (s) 5.53 (s).

Tabelle 5-11 Eigenschaften von Oligomer 2

GPC			^{1}H-NMR	Viskosimetrie	Densitometrie
M_n	M_w	D	1,2 zu 1,4-Anteil	$\eta_{30\ °C}$ / mPa s	$\rho_{20\ °C}$ / g mL^{-1}
10707	11385	1.063	1 : 1.08	48328	0.887

5.7.5 Synthese 3

Vorbereitung

Die Vorbereitung zur Synthese von Oligomer 3 erfolgt analog zu Oligomer 1. Das Lösungsmittel hat zu Beginn einen Wassergehalt von 24 ppm, der nach Destillation auf 11 ppm gesenkt werden kann. Zur Trocknung werden bei der Destillation 130 mL (1.2 M) *n*-Butyllithium zugesetzt.

Über einen Zeitraum von ca. 5 h werden aus der Butadienvorratsflasche BC-04 knapp 2.2 kg Butadien in den Zwischenspeicher BC-05 einkondensiert. Nach Überführung in eine Wägevorlage wird eine Einwaage von 2280 g (42 mol) 1,3-Butadien bestimmt. Daraus werden die erforderlichen Mengen der anderen Einsatzstoffe abgeleitet. Das Butadien wird aus der Wägevorlage über das Ventil VC-10 in die gekühlte Butadienvorlage BC-01 überführt. Durch eine an die Wägevorlage angeschlossene Argonleitung (p_{max} = 6 bar) wird der Behälter vorsichtig unter 2.5 bar Überdruck gesetzt um das Behältnis möglichst vollständig zu entleeren.

In die Vorlage BC-02 werden unter Schutzgas 1.0 L (1.4 M) *sec.*-Butyllithium und 0.8 L (1.3 M) *sec.*-Butyllithium eingefüllt und mit ca. 2 L Cyclohexan aus der Solvensvorlage BL-01 verdünnt. In den Behälter BC-03 werden unter Schutzgas ca. 23 mL TMEDA überführt, das ebenfalls aus der Solvensvorlage BL-01 mit 1 L Cyclohexan verdünnt wird.

Reaktionsführung

Zuallererst wird das *sec.*-Butyllithium in den Reaktor RC-01 überführt und die entsprechende Vorlage mit ca. 5 L Cyclohexan nachgespült. Danach wird das TMEDA hinzugegeben, wobei ebenfalls mit ca. 5 L Solvens nachgespült wird. Der Prozessrechner verzeichnet nach der Zugabe von TMEDA einen leichten Temperatursprung um ca. 0.7 °C. Es wird ca. 10 min gewartet um erneut die wichtigsten Anlagenteile zu prüfen und die Temperierung ins Gleichgewicht zu bringen. Das Butadien in der Vorlage BC-01 ist auf -20 °C herunter gekühlt und wird über das Inertgaspolster auf 2 bar Überdruck gehalten. Es werden nacheinander die Ventile VC-01 und VC-02 geöffnet, wodurch das Butadien schlagartig in den Reaktor RC-01 gepresst und damit die Reaktion gestartet wird. Der Systemdruck im Reaktor steigt auf 1 bar und die Temperatur von 40.0 °C auf 40.5 °C. Nach 4 min ist die Temperatur wieder auf 40.0 °C herunter geregelt. Der Druck im Reaktor ist nach 20 min auf 0.5 bar gefallen. Nach insgesamt 4 h wird die Heizung ausgeschaltet, die Lösung aber für weitere 16 h gerührt. Abschließend wird über den Prozeßleitrechner das Ventil VQ-01 ausgelöst und die Inhibitorlösung aus 200 mL Methanol und 2 g BHT in den Reaktor gepresst. Damit wird die lebende Polymerisation abgebrochen. Dabei wird ein Temperatursprung von 21 °C auf 22.5 °C verzeichnet.

Aufarbeitung

Die Produktlösung im Reaktor erscheint klar und farblos. Sie wird über das Tauchrohr ohne weitere Aufarbeitung in ein 200 L Stahlfass umgepumpt. Aus dem Fass wird die Rohlösung über eine Lanze mit Filterkartusche portionsweise in den Rotationsverdampfer überführt. Ohne weitere Aufreinigung wird dort das Cyclohexan so weit abdestilliert, bis das Oligomer lösungsmittelfrei ist. Es wird bei 50 °C und 1 mbar destilliert. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit von öliger Konsistenz.

Ausbeute: Nach Entfernung des Lösungsmittels können 2.2 kg Produkt isoliert werden. Bezogen auf die eingesetzte Menge entspricht dies einer Ausbeute von 96%.

Analytik:

Das Produkt wird mittels NMR, GPC, Viskosimetrie, Densitometrie charakterisiert. Die Resultate sind in Tabelle 5-12 zusammengefasst.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 0.80 (s), 1.35 (m), 1.99 (s), 4.89 (s) 5.49 (s).

Tabelle 5-12 Eigenschaften von Oligomer 3

GPC			^{1}H-NMR	Viskosimetrie	Densitometrie
M_n	M_w	D	1,2 zu 1,4-Anteil	$\eta_{30\ °C}$ / mPa s	$\rho_{20\ °C}$ / g mL^{-1}
2376	2524	1.062	1 : 4	125	0.877

5.7.6 Synthese 4

Vor Durchführung des Versuchs wird die Anlage leicht modifiziert. An der Butadienreinigungsanlage wird an das Ablassventil an BC-05 bis auf 1 m über den Boden durch Verlängerung mit einem Schlauch fest montiert. Das Umfüllen des Butadiens in die Wägevorlage kann damit direkt am Boden und nicht wie vorab in 4 m Höhe mit einem Gabelstapler erfolgen. Das Ventil VC-01 hinter der Butadienvorlage BC-01 in der Polymerisationsanlage bekommt einen pneumatischen Antrieb. Dadurch kann das Ventil vom Prozeßleitrechner gesteuert werden. Weiterhin wird der Flaschenzug zum Anheben der Butadienwägevorlage durch einen elektrischen Seilzug ersetzt.

Vorbereitung

Die Vorbereitung zur Synthese von Oligomer 4 erfolgt analog zu Oligomer 1. Das Lösungsmittel hat zu Beginn einen Wassergehalt von 25.4 ppm, der nach Destillation auf 11 ppm gesenkt werden kann. Zur Trocknung werden bei der Destillation 135 mL (1.2 M) *n*-BuLi zugesetzt.

Über einen Zeitraum von ca. 5 h werden aus der Butadienvorratsflasche BC-04 knapp 5.4 kg in den Zwischenspeicher BC-05 einkondensiert. Nach Überführung in eine Wägevorlage wird eine Einwaage von 5360 g (99 mol) Butadien bestimmt. Daraus werden die erforderlichen Mengen der anderen Einsatzstoffe abgeleitet. Das Butadien wird aus der Wägevorlage über das Ventil VC-10 in die gekühlte Butadienvorlage BC-01 überführt. Durch eine an die Wägevorlage angeschlossene Argonleitung (p_{max} = 6 bar) wird der Behälter vorsichtig unter 2.5 bar Überdruck gesetzt um das Behältnis möglichst vollständig zu entleeren.

In die Vorlage BC-02 werden unter Schutzgas 4.0 L (1.3 M) *sec.*-Butyllithium eingefüllt und mit ca. 2 L Cyclohexan aus der Solvensvorlage BL-01 verdünnt. In den Behälter BC-03 werden unter Schutzgas ca. 50 mL TMEDA überführt, das ebenfalls aus der Solvensvorlage BL-01 mit 1 L Cyclohexan verdünnt wird.

Reaktionsführung

Zuallererst wird das *sec.*-Butyllithium in den Reaktor RC-01 überführt und die entsprechende Vorlage mit ca. 5 L Cyclohexan nachgespült. Danach wird das TMEDA hinzugegeben, wobei ebenfalls mit ca. 5 L Solvens nachgespült wird. Der Prozessrechner verzeichnet nach der Zugabe von TMEDA einen leichten Temperatursprung um ca. 0.7 °C. Es wird ca. 10 min gewartet um erneut die wichtigsten Anlagenteile zu prüfen und die Temperierung ins Gleichgewicht zu bringen. Das Butadien in der Vorlage BC-01 ist auf -20 °C herunter gekühlt und wird über das Inertgaspolster auf 2 bar Überdruck gehalten. Es werden nacheinander die Ventile VC-01 und VC-02 geöffnet, wodurch das Butadien schlagartig in den Reaktor RC-01 gepresst und damit die Reaktion gestartet wird. Der Systemdruck im Reaktor steigt auf 1 bar und die Temperatur von 40.0 °C auf 40.5 °C. Nach 4 min ist die Temperatur wieder auf 40.0 °C herunter geregelt. Der Druck im Reaktor ist nach 20 min auf 0.5 bar gefallen. Nach insgesamt 16 h wird die Heizung ausgeschaltet, die Lösung aber für weitere 72 h gerührt. Abschließend wird über den Prozeßleitrechner das Ventil VQ-01 ausgelöst und die Inhibitorlösung aus 220 mL Methanol und 3 g BHT in den Reaktor gepresst. Damit wird die lebende Polymerisation abgebrochen. Dabei wird ein Temperatursprung von 21 °C auf 22.5 °C verzeichnet.

Aufarbeitung

Die Produktlösung im Reaktor erscheint leicht gelblich. Sie wird über das Tauchrohr ohne weitere Aufarbeitung in ein 200 L Stahlfass umgepumpt. Vor Aufreinigung der gesamten Charge wird im Labormaßstab an kleinen Proben der Produktlösung eine Aufarbeitungsprozedur entwickelt. Die Lösung reagiert alkalisch und riecht leicht aminartig.

Entsprechend den Resultaten der Vorversuche wird die Produktlösung auf eine 25% ige Lösung durch Abdestillieren von Cyclohexan am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 1 mbar aufkonzentriert. Das Konzentrat wird portionsweise über eine 10 L Filternutsche mit einer 5 cm Kieselgurschicht als Hilfsmittel und Vakuum (20 mbar) filtriert. Am Rotationsverdampfer wird das verbliebene Lösungsmittel weitestgehend abdestilliert (50 °C, 1 mbar). Es werden dann 2040 g Rohroligomer in 3570 g THF und 2300 g Methanol unter Rühren gelöst. Durch weitere Zugabe von 630 g Isopropanol stellt sich zunächst eine starke Trübung ein, die zu einer klaren Phasentrennung führt. Die obere Phase ist stark gelblich gefärbt, die untere Phase farblos und klar. Die untere Phase enthält das Oligomer und THF. Nach Separation beider Phasen wird aus der Oligomerlösung das THF am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 10 mbar abdestilliert. Durch die erste Fällung können 46.5% Oligomer 4 isoliert werden. Über eine Nachfällung mit Isopropanol kann die Ausbeute auf 60% gesteigert werden.

Ausbeute: Nach Aufarbeitung aller Chargen und können 3.2 kg Produkt isoliert werden. Bezogen auf die eingesetzte Menge entspricht dies einer Ausbeute von 60%.

Analytik:
Das Produkt wird mittels NMR, GPC, Viskosimetrie, Densitometrie charakterisiert. Die Resultate sind in Tabelle 5-13 zusammengefasst.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 0.93 (m), 1.31 (m), 2.06 (s), 4.99 (s) 5.44 (s).

Tabelle 5-13 Eigenschaften von Oligomer 4

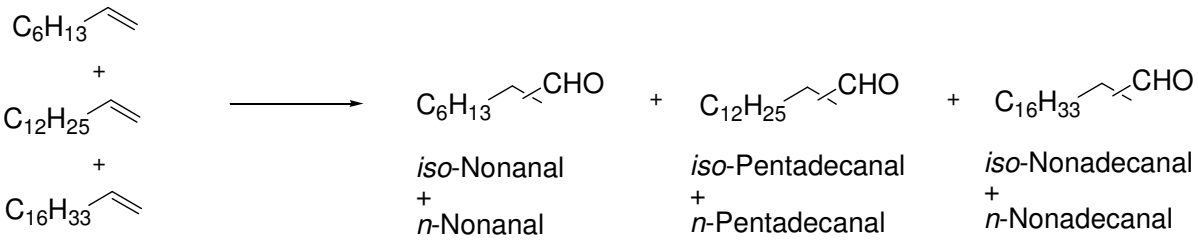
GPC			^{1}H-NMR	Viskosimetrie	Densitometrie
M_n	M_w	D	1,2 zu 1,4-Anteil	$\eta_{30\ °C}$ / mPa s	$\rho_{20\ °C}$ / g mL^{-1}
2288	2429	1.062	1 : 5.2	83.5	0.8738

5.8 Katalyseexperimente zur Hydroformylierung

Alle Katalyseexperimente werden in den vorab beschriebenen Autoklaven durchgeführt. In der Liste der durchgeführten Experimente im Anhang sind alle wichtigen Angaben festgehalten.

5.8.1 Hydroformylierung im Zweiphasensystem

Die Hydroformylierungen im Zweiphasensystem an immobilisierten Katalysator werden in 20 mL Autoklaven mit verschiedenen Einsätzen oder im 100 mL Autoklaven durchgeführt. Die Analytik der Produkte erfolgt über Gaschromatographie.



Schema 5-2 Hydroformylierung 1-Octen, 1-Tetradecen, und 1-Octadecen

5.8.1.1 20 mL Autoklaven

Die Experimente mit den 20 mL Autoklaven sind in verschiedene Varianten differenziert (Tabelle 5-14).

Tabelle 5-14 Varianten in der Hydroformylierung in 20 mL Autoklaven im Zweiphasensystem

Variante	Autoklav	Einsatz
1	ohne Bodenauslass (Abbildung 5-3)	I, II, III
2	ohne Bodenauslass (Abbildung 5-3)	IV
3	mit Bodenauslass (Abbildung 5-4)	IV
4	mit Bodenauslass (Abbildung 5-4)	V

Die Versuche unterscheiden sich apparativ einerseits durch die verwendeten Autoklaven, als auch andererseits durch die Einsätze zur Positionierung des Katalysators. Die Einsätze für den Katalysator sind in Abbildung 3-14 auf S. 70 abgebildet. Die Einsätze **I** bis **III** werden nur in den ersten Versuchen zum Zweiphasensystem verwendet. Die Systemoptimierung wird hauptsächlich mit dem Einsatz **IV** durchgeführt. In den Experimente zur selektiven Umsetzung eines Olefins aus einer Mischung heraus ist größtenteils Einsatz **V** verwendet worden.

Variante 1

Das Katalysatormaterial wird unter Schutzgasgegenstrom in den Einsatz (**I**, **II**, oder **III**) eingefüllt. Der Einsatz befindet sich dabei in einer Schlenkflasche unter Argonatmosphäre. Anschließend wird er in den Autoklaven transferiert, der Autoklav verschlossen, und alternierend dreimal evakuiert und mit Argon begast. Über eine Verschraubung im Deckel des Reaktors wird dann mit einer Spritze das flüssige Substrat eingefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Kanüle bis auf den Boden des Einsatzes gedrückt wird um eine vorzeitige Kontamination des Katalysators mit dem Substrat zu vermeiden. Mit einer Mantelheizung wird der Autoklav auf Reaktionstemperatur gebracht. Entsprechend den experimentellen Vorgaben werden zunächst Synthesegas, dann Kohlendioxid eingefüllt. Gerührt wird mit einem Magnetrührkern über eine Magnetrührplatte bei 500 U min^{-1}. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Heiz-

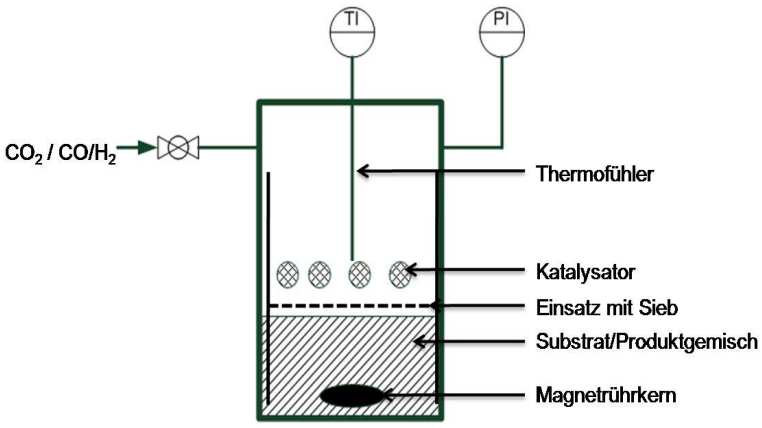


Abbildung 5-11 Schnitt des 20 mL Autoklaven ohne Bodenauslass

mantel entfernt und der Reaktor von außen mit Eis auf RT abgekühlt. Vorsichtig wird der Autoklav über ein Nadelventil, das hinter das Kugelventil am Deckel geschraubt wird, entspannt. Der Deckel des Autoklaven wird abgenommen, der Einsatz mit dem Katalysator aus dem Autoklaven entnommen und unter Schutzgas in einer Schlenkflasche gelagert. Die flüssige Substrat/ Produktphase kann mit einer Spritze entnommen und durch Gaschromatographie analysiert werden.

Variante 2

Die Experimente nach dieser Variante werden analog zu Variante 1, aber mit Einsatz **IV** durchgeführt. Der beladene Einsatz muss beim zusammenstecken mit Teflonband an der Verbindungsstelle stramm umwickelt werde. Dadurch werden Ober- und Unterteil zusammengehalten. Das Teflonband dichtet den Einsatz außerdem gegen die Reaktorwand ab, sodass eventuell aufgewirbelte Katalysatorpartikel nicht in die Substratphase gelangen können.

Variante 3

Der Katalysator wird zunächst entsprechend Variante 2 in den Einsatz **IV** gewogen und in den Autoklaven eingesetzt. Nach Verschließen des Reaktors und alternierendem evakuieren und Begasen mit Argon wird mit der Mantelheizung auf Reaktionstemperatur geheizt. Über das Kugelventil am Deckel des Autoklaven werden die entsprechenden Mengen CO/H_2 und CO_2 aufgepresst. Das Substrat wird abschließend über das Bodenventil mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gefördert. Nach Abklemmen der Substratleitung wird während der Reaktionszeit mit einem Magnetrührkern gerührt. Zum Abbruch der Katalysen wird der Autoklav vorsichtig über das Bodenablassventil in eine Kühlfalle entspannt und das Produkt aufgefangen. Die Kühlfalle wird mit Aceton/Trockeneis auf ca. -50 °C gekühlt. Die Produktmischung kann dann mittels Gaschromatographie analysiert werden. Bei einigen Katalysen wird ein Teil der Probe zudem mit ICP-Analytik auf den Restgehalt an Rhodium und Phosphor untersucht. Nachdem der Autoklav vollständig geleert ist, kann der Katalysator durch Extraktion mit CO_2 bei 140 bar und Reaktionstemperatur für 30 min gereinigt werden. Danach kann entsprechend den Vorgaben das nächste Experiment gestartet werden. Der

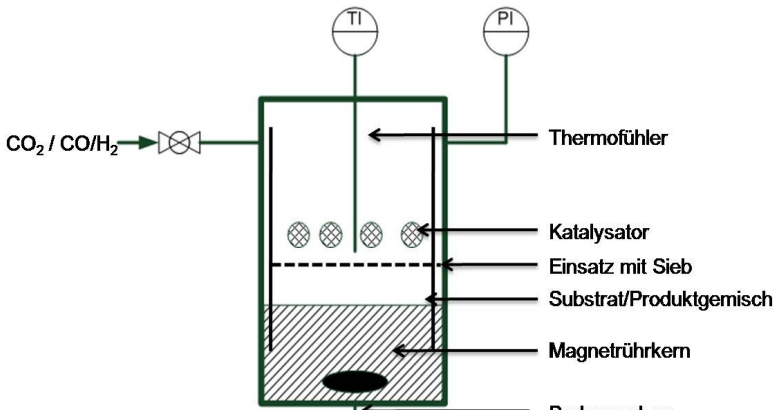


Abbildung 5-12 Schnitt des 20 mL Autoklaven mit Bodenauslass

Autoklav wird nur über das Wochenende herunter gekühlt oder geöffnet, wenn eine neue Katalysereihe mit neuem Katalysator gestartet werden soll.

Variante 4

Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zu Variante 3. Der Katalysator wird allerdings in Einsatz **V** gepackt. Die drei Steckverbindungen werden durch Umwicklung mit Teflonband verbunden. Dann kann der beladene Einsatz in den Autoklaven gesteckt und die Katalysereihe gestartet werden.

5.8.1.2 100 mL Autoklav

Der Katalysator wird in einer Glovebox in den Katalysatorkorb auf der Rührwelle eingefüllt. Die vorbereitete Rührwelle wird in einer Schlenkflasche unter Argon gelagert, bis sie an die Achse im Deckel des Autoklaven verschraubt wird. Der Deckel wird dann zügig auf den Topf gesetzt, der über das Bodenventil mit Argon gespült wird. Durch dreimaliges abwechselndes Evakuieren und Begasen mit Argon wird verbleibender Sauerstoff aus dem Autoklaven entfernt. Eine Mantelheizung temperiert den Autoklaven auf Reaktionstemperatur bevor nach CO/H_2 auch CO_2 entsprechend den experimentellen Vorgaben eingefüllt wird. Der Rührer wird über eine Magnetrührkupplung mit einem *IKA* KPG Rührmotor angetrieben. Die Drehzahl ist im Bereich von 10 bis 2000 U min^{-1} stufenlos einstellbar. Zum Start der Reaktion wird das Substrat über das Bodenventil in den Autoklaven gepumpt. Zur Probenahme während oder nach der Reaktion wird hinter das Bodenventil ein zwei Zentimeter langes Stück 1/8“-Kapillare mit einem Nadelventil geschraubt. Durch Öffnen des Bodenablassventils bei geschlossenem Nadelventil wird die Kapillare mit Probe gefüllt. Das Ablassventil wird geschlossen und die Probenkapillare über das Nadelventil vorsichtig in ein Probenglas entspannt. Für größere Probenmengen oder zum Entleeren des Autoklaven wird hinter das Nadelventil eine Kühlfalle geschaltet, die mit Aceton/Trockeneis auf -50 °C gekühlt wird. Dann kann der Autoklav vorsichtig über die Kühlfalle entspannt und das Produkt aufgefangen und analysiert werden.

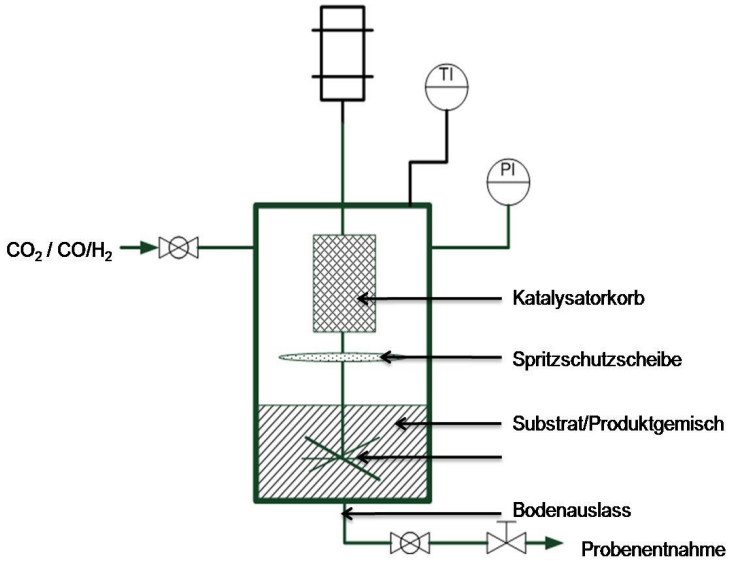
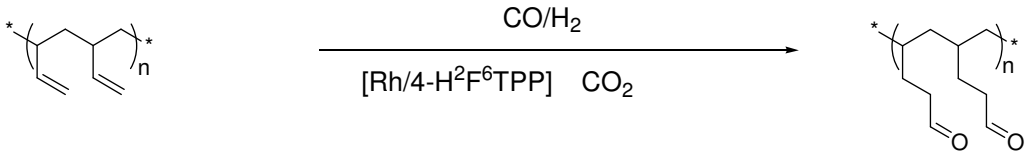


Abbildung 5-13 Schnitt des 100 mL Autoklaven mit Bodenauslass

5.8.2 Hydroformylierung der Butadienoligomere

Alle Butadienoligomere werden ausschließlich mit dem Katalysatorsystem Rh/4-H^2F^6-TPP hydroformyliert. Die ersten Testversuche und Löslichkeitsexperimente werden in 10 mL Fensterautoklaven, Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsparameter in 20 mL Autoklaven und die Herstellung kleinerer Produktmengen für Projektpartner und aufwendigere Analytik im 100 mL Autoklaven durchgeführt.



Schema 5-3 Hydroformylierung der Butadienoligomere

Die Umsätze der Hydroformylierung werden ausschließlich über Protonen NMR bestimmt. Die Signalzuordnung der Spektren entspricht folgendem Schema.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 0.84 (m), 1.34 (m), 1.60 (m), 1.97 (m), 2.38 (s), 5.36 (m), 9.73 (s).

5.8.2.1 Hydroformylierung und Löslichkeitsexperimente im 10 mL Autoklaven

Katalyse (am Beispiel der Reaktion Kat 14)

Der 10 mL Autoklav wird durch alternierendes Evakuieren und Begasen mit Argon inertisiert. Im Argongegenstrom werden 0.9 mg (3.49 10^{-3}mmol) Rhodiumdicarbonylacetylacetonat und 12.8 mg (9.84 10^{-3} mmol) 4-H^2F^6-TPP über eine offene Verschraubung eingefüllt. Anschließend werden 0.3018 g (~0,30 mmol) PB-40 mit einer Spritze in den Autoklaven überführt. Das zuvor entgaste Polymer muss auf ca. 50 °C erwärmt werden, damit es fließfähig ist. Nach Verschließen des Autoklaven werden über das Hauptventil 6 bar Synthesegas aufgepresst und 8 g CO_2 eingewogen. Der Autoklav wird über eine Heizplatte auf 80 °C erwärmt und die Reaktionsmischung mit einem Magnetrührkern bei 500 U min^{-1} gerührt. Nach 2.5 h Reaktionszeit wird der Autoklav von außen mit Eis auf RT abgekühlt und der verbleibende Überdruck langsam über das Hauptventil abgelassen. Nach Öffnen und Entfernen eines der Fenster kann das Produkt entnommen werden. Da die hydroformylierten Butadienoligomere bei diesen Experimenten entweder hochviskos oder fest sind, werden sie mit Hilfe von Spatel und Dichlormethan als Lösungsmittel aus dem Autoklaven entfernt. Die Analytik erfolgt über NMR.

Löslichkeitsuntersuchungen (am Beispiel von PB-40)

Es werden 0.5524 g (0.55 mmol) PB-40 in einen 10 mL Autoklaven gegeben. Das Oligomer wird vorab auf ca. 50 °C erwärmt damit die Viskosität für die Verwendung von Einwegspritzen niedrig genug ist. Dann werden 8 g CO_2 in den Autoklaven gepresst. Bei einem Reaktorvolumen von 9.7 mL entspricht dies einer Dichte von ~0.824 g mL^{-1}. Entsprechend den Einträgen in Tabelle 5-15 wird langsam die Temperatur erhöht und dabei der Druck und das beobachtete Phasenverhalten dokumentiert. Gerührt wird bei 500 U min^{-1} mit einem Magnetrührkern. Während der Beobachtung wird der Rührer abgeschaltet.

Tabelle 5-15 Löslichkeitsuntersuchung an PB-40

T / °C	p / bar	Phasenverhalten
RT	60	2-Phasen
40	100	2-Phasen
60	120	2-Phasen
70	165	PB-40 Phase schwer erkennbar
80	200	PB-40 Phase schwer erkennbar

Der Einfluss des CO_2 auf die Viskosität des Butadienoligomers wird in einem weiteren Experiment untersucht. Es werden 3.5 g (3.5 mmol) PB-40 in einen 10 mL Autoklaven eingewogen und entsprechend Tabelle 5-16 verschiedene Mengen CO_2 in den Reaktor gepresst. Optisch und durch Rühren wird hierbei die Änderung der Viskosität bei 40 °C beobachtet.

Tabelle 5-16 Einfluss des CO_2 auf die Viskosität von PB-40; [1)] bei 40 °C

m (CO_2) / g	*p* / bar[1)]	Beobachtung
0	0	Hochviskos
1	40	Hochviskos
3	75	Leichte Erniedrigung der Viskosität
8	155	Starke Erniedrigung der Viskosität

5.8.2.2 Hydroformylierung im 20 mL Autoklaven (am Beispiel von Kat 27)

In den Autoklaven wird vorab ein Glaseinsatz gesteckt, der alle Chemikalien aufnehmen soll. Dies erleichtert die spätere Produktentnahme. Durch alternierendes Evakuieren und Begasen mit Argon wird der Reaktor vor der Reaktion mit Schutzgasatmosphäre gefüllt. Über eine offene Verschraubung im Deckel können 2.8 mg (1.11 10^{-2} mmol) Rhodiumacetylacetonat und 65.9 mg (5.1 10^{-2} mmol) 4-H^2F^6-TPP in den Autoklaven gegeben werden. Mit einer Spritze werden dann 1.2241 g (1.22 mmol) PB-40, welches auf 50 °C erwärmt wird hinzuge-

fügt. Nach Verschließen des Autoklaven werden erst 40 bar Synthesegas, dann 14 g CO_2 aufgepresst und der Reaktor langsam auf 80 °C geheizt. Der Druck steigt auf ca. 230 bar an. Es wird weitere 2 h bei 80 °C mit 500 U min^{-1} gerührt. Durch Kühlen mit Eis wird der Autoklav nach Ablauf der Reaktionszeit auf RT herunter gekühlt. Der Druck wird langsam abgelassen und der Deckel des Autoklaven entfernt. Dann kann der Glaseinsatz vorsichtig aus dem Autoklaven entnommen und das Produkt analysiert werden. Die Umsatzanalyse erfolgt per NMR.

5.8.2.3 Hydroformylierung und anschließende Extraktion des Katalysators mit scCO₂ (20080626a)

Bei Reaktion mit anschließender Extraktion wird ein leicht modifizierter 20 mL Autoklav verwendet. In einer Schnittansicht ist der Autoklav mit seinen Armaturen in Abbildung 5-14 schematisch dargestellt. Die Gase können über ein Tauchrohr direkt in die Substratlösung eingeströmt werden. Über zwei hintereinander geschaltete Ventile, ein grobes 1/8“ Nadelventil und ein 1/8“ Feindosierventil kann kontinuierlich entspannt werden. Durch den Bodenauslass können zudem während der Reaktion und Extraktion Proben entnommen werden.

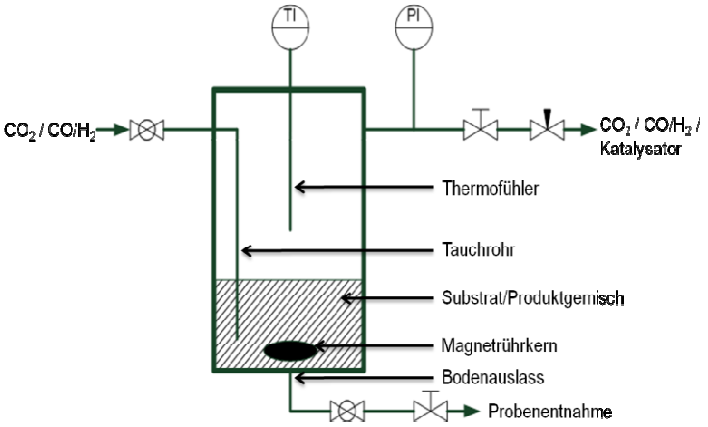


Abbildung 5-14 Schematische Darstellung der Katalysatorextraktion mit CO_2

Zur Reaktion werden 8 mg (3.17 10^{-2} mmol) Rhodiumacetylacetonat und 120 mg (9.23 10^{-2} mmol) 4-H^2F^6TPP unter Schutzgasgegenstrom in den Autoklaven über die Öffnung für den Thermofühler eingefüllt. Dann werden mit einer Spritze 5 mL (5.5 g, 2.31 mmol) Oligomer 3 hinzugegeben. Der Reaktor wird mit einer Mantelheizung auf 80 °C Reaktionstemperatur geheizt. Über Die die beiden Ventile, durch die später das Extraktionsmittel entspannt wird, werden zunächst 20 bar CO/H_2 und 137 bar CO_2 aufgepresst. Bei einer Rührerdrehzahl von 250 U min^{-1} läuft die Reaktion für 1.5 h. Anschließend werden über das Bodenventil ca. 1.5 mL Probe aus dem Reaktor entnommen. Zur Extraktion wird schließlich eine CO_2Versorgung an das Kugelventil am Tauchrohr angeschlossen. Durch weiteres Aufpressen von CO_2 wird der Druck auf konstant 148 bar eingestellt. Mit den beiden Ventilen über die zuvor die Reaktionsgase zu dosiert werden, wird ein konstanter Fluss von ca. 10 mL min^{-1} eingestellt. Beide Ventile werden mit einer Heizpistole auf ca. 100 °C geheizt. Nach 3.5 h Extraktionszeit wird die Zufuhr von CO_2 gestoppt, der Autoklav entspannt und

das restliche Produktgemisch entnommen. Sowohl die Probe vor, als auch nach der Extraktion werden per ICP auf Rhodium und Phosphorgehalt untersucht.

5.8.2.4 Hydroformylierung im 100 mL Autoklaven (Beispiel Kat 31)

Der 100 mL Autoklav wird in der Version mit einfacher Rührwelle ohne Bodenauslass (siehe Abbildung 5-5) eingesetzt. Zunächst wird der Autoklav durch alternierendes Evakuieren und Begasen mit Argon mit Schutzgasatmosphäre gefüllt. Dann werden über eine offene Verschraubung im Deckel 11 mg (4.36 10^{-2} mmol) $RhCO_2acac$ und 306 mg (2.35 10^{-1} mmol) 4-H^2F^6TPP eingewogen. Mit einer Spritze werden 5 g (5.0 mmol) PB 40 eingefüllt, das zuvor auf 50 °C vortemperiert wird. Nach Schließen des Autoklaven werden erst 40 bar CO/H_2, dann 100 bar CO_2 aufgepresst. Dann wird der Autoklav langsam auf eine Reaktionstemperatur von 80 °C aufgeheizt, wobei der Druck auf 250 bar steigt. Es wird bei Rkt für 4 h bei 500 U min^{-1} gerührt. Nach Abschluss der Reaktionszeit wird der Reaktor durch Eis auf RT herunter gekühlt, langsam entspannt und geöffnet. Das zähflüssige Produkt wird in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und durch Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 500 mbar isoliert. Die Analyse erfolgt durch NMR. In einzelnen Fällen werden auch die Viskosität, die Molmasse und die Polydispersität per GPC bestimmt.

6 Literatur

[1] P. Polanek, D. Posselt, C. Herion, *Erdoel, Erdgas, Kohle* **1993**, *109*, 322.

[2] R. Engehausen, A. Rawlinson, J. Trimbach, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2001**, *54*, 528.

[3] H. Frank, *Kunststoffe* **1984**, *74*, 559.

[4] R. P. Quirk, Y. Guo, C. Wesdemiotis, M. A. Arnould, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2435.

[5] S. Nosov, **2006**, Persönliche Mitteilung, Bayreuth

[6] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398.

[7] S. Kainz, W. Leitner, *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 223.

[8] W. C. White, *Chem. Biol. Interact.* **2007**, *166*, 10.

[9] K. Hughes, M. E. Meek, M. Walker, R. Beauchamp, *Concise Int. Chem. Assess. Doc.* **2001**, *30*, i.

[10] F. Luger, *Erdoel, Erdgas, Kohle* **2008**, *124*, 375.

[11] M. Arndt-Rosenau, *Winnacker-Kuechler: Chem. Tech. (5. Aufl.)* **2005**, *5*, 821.

[12] N. L. Morrow, *Environ Health Perspect* **1990**, *86*, 7.

[13] D. M. Kulich, P. D. Kelley, J. E. Pace, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1985**, *1*, 388.

[14] J. C. Sehra, S. L. Kapur, *Rubber News* **1975**, *14*, 32.

[15] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 393.

[16] B. Schleimer, H. Weber, Pat.: **1967**, 4 pp

[17] K. H. Thiele, K. Jacob, H. D. Lehmann, Pat.: **1987**, 4 pp

[18] M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1243.

[19] S. K. H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **2003**, *C43*, 581.

[20] L. Porri, A. Giarrusso, G. Ricci, *Prog. Polym.* **1991**, *16*, 405.

[21] B. Schneider, *Erzmetall* **1990**, *43*, 213.

[22] A. A. Arest-Yakubovich, I. P. Golberg, V. L. Zolotarev, V. I. Aksenov, I. I. Ermakova, V. S. Ryakhovsky, *ACS Symp. Ser.* **1998**, *696*, 197.

[23] S. Nosov, H. Schmalz, A. H. E. Mueller, *Polymer* **2006**, *47*, 4245.

[24] D. C. Edwards, *Plast. Eng. (NY, U. S.)* **2001**, *61*, 133.

[25] A. R. Luxton, *Rubber Chem. Technol.* **1981**, *54*, 596.

[26] X. Wang, Y. Gao, K. Mao, G. Xue, T. Chen, J. Zhu, B. Li, P. Sun, Q. Jin, D. Ding, A.-C. Shi, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6653.

[27] R. Fiedler, *Controlling von Projekten*, 4 ed., Vieweg, Wiesbaden, **2008**.

[28] REFA, Hanser Verlag, München, **1988**.

[29] U. Welzenbacher, *Die neue Gefahrstoffverordnung: Leitfaden für die Praxis*, 1 ed., Universum Verlagsanstalt, Berlin, **2005**.

[30] R. Fähnrich, H. Mattes, *Die Betriebssicherheitsverordnung: Praxiskommentar mit Anwendungshilfen für den betrieblichen Alltag*, 1 ed., Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2006**.

[31] *VDI-Wärmeatlas*, 9 ed., Springer-Verlag, Heidelberg, **2002**.

[32] W. Hemming, W. Wagner, *Verfahrenstechnik*, 10 ed., Vogel, Würzburg, **2007**.

[33] K. Sattler, W. Kasper, *Planung, Bau, Betrieb, Vol. 1*, 1 ed., Wiley, Weinheim, **2000**.

[34] W. Wagner, *Planung im Anlagenbau*, 2 ed., Vogel, Würzburg, **2003**.

[35] H. Adkins, G. Krsek, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 383.

[36] R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 327.

[37] O. Roelen, Pat.: DE 849 548, **1952**,

[38] E. Benn, *Propylene Its Ind. Deriv.* **1973**, 74.

[39] G. Natta, *Brennst.-Chem.* **1955**, *36*, 176.

[40] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4049.

[41] C. Schuster, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1951**, *2*, 311.

[42] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, 17.

[43] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2660.

[44] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133.

[45] G. Wilkinson, C. K. Brown, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2753.

[46] R. L. Pruett, J. A. Smith, Pat.: **1970**, 4 pp

[47] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, 2 ed., Wiley VCH, Weinheim, **2004**.

[48] R. L. Pruett, J. A. Smith, Pat.: **1975**, 9 pp

[49] G. Wilkinson, Pat.: **1971**, 21 pp

[50] G. Wilkinson, Pat.: **1974**, 6 pp

[51] E. A. V. Brewester, R. L. Pruett, Pat.: **1977**, 36 pp

[52] A. L. Stautzenberger, J. D. Unruh, J. L. Paul, Pat.: **1976**, 14 pp

[53] A. L. Stautzenberger, J. L. Paul, Pat.: **1977**, 3 pp

[54] K. Kurtev, D. Ribola, R. A. Jones, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 55.

[55] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *Aqueous Phase Organometallic Catalysis, Vol. 1*, 1 ed., VCH-Wiley, Weinheim, **1998**.

[56] H. Bahrmann, B. Cornils, W. Konkol, W. Lipps, Pat.: **1985**, 20 pp

[57] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen, *Appl. Homogeneous Catal. Organomet. Compd. (2nd Ed.)* **2002**, *1*, 31.

[58] J. Falbe, H. Bahrmann, *Ullmann's Encylopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1*, 5 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.

[59] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3597.

[60] I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg, H. Greenfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5401.

[61] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 3133.

[62] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 2753.

[63] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. Ind. (London, U. K.)* **1960**, 467.

[64] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. Ind.* **1960**, 467.

[65] D. S. Breslow, R. F. Heck, *JACS* **1961**, 4023.

[66] D. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, *Carbon Monoxide and Synthesis Gas, Vol. 1*, 1 ed., VCH, Weinheim, **1996**.

[67] A. A. Oswald, D. E. Hendriksen, R. V. Kastrup, E. J. Mozeleski, *Adv. Chem. Ser.* **1992**, *230*, 395.

[68] N. Tanchoux, W. Leitner, *Handbook of Green Chemistry and Technology* **2002**, 482.

[69] N. Theyssen, in *Multiphase Homogeneous Catalysis* (Ed.: W. A. H. B. Cornils, D. Vogt, I. Horvath, H. Olivier-Bourbigon, W. Leitner, S. Mecking), Wiley VCH, Weinheim, **2005**, pp. 630.

[70] W. Leitner, in *Handb. Homogeneous Hydrogenation, Vol. 3* (Ed.: C. J. E. Johannes G. de Vries), Wiley VCH, Weinheim, **2007**, pp. 1361.

[71] K. Zosel, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 748.

[72] W. Eisenbach, P. J. Goettsch, K. Niemann, K. Zosel, *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *10*, 315.

[73] K. Zosel, Pat.: **1979**, 15 pp

[74] W. Leitner, *Appl. Homogeneous Catal. Organomet. Compd. (2nd Ed.)* **2002**, *2*, 852.

[75] C. M. Gordon, W. Leitner, *Chim. Oggi* **2004**, *22*, 39.

[76] W. Leitner, *ChiuZ* **2003**, *37*, 32.

[77] W. Leitner, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2008**, *10*, 730.

[78] W. Leitner, *Nature* **2000**, *6783*, 295.

[79] W. Leitner, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 635.

[80] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, *10*, 1350.

[81] M. J. Chen, R. J. Klingler, J. W. Rathke, K. W. Kramarz, *Organometallics* **2004**, *23*, 2701.

[82] W. Leitner, D. Koch, Pat.: **1999**, 8 pp

[83] W. Leitner, S. Kainz, D. Koch, K. Wittmann, Pat.: **1998**, 14 pp

[84] G. Franció, K. Wittmann, W. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 130.

[85] S. Kainz, Z. Luo, D. P. Curran, W. Leitner, *Synthesis* **1998**, 1425.

[86] M. McCarthy, H. Stemmer, W. Leitner, *Green Chem.* **2002**, *4*, 501.

[87] M. A. Abraham, G. Snyder, *Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA,* **2000**, CATL.

[88] A. R. Tadd, A. Marteel, M. R. Mason, J. A. Davies, M. A. Abraham, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4514.

[89] A. R. Tadd, A. Marteel, M. R. Mason, J. A. Davies, M. A. Abraham, *J. Supercritical Fluids* **2003**, *25*, 183.

[90] A. E. Marteel, T. T. Tack, S. Bektesevic, J. A. Davies, M. R. Mason, M. A. Abraham, *Environ. science & tech.* **2003**, *37*, 5424.

[91] S. Bektesevic, T. Tack, M. R. Mason, M. A. Abraham, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4973.

[92] A. M. Kleman, M. A. Abraham, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1324.

[93] M. Abraham, *Environ. Prog.* **2006**, *25*, 87.

[94] S. Bektesevic, A. M. Kleman, A. E. Marteel-Parrish, M. A. Abraham, *J. Supercritical Fluids* **2006**, *38*, 232.

[95] D. J. Cole-Hamilton, M. F. Sellin, *Book of Abstracts, 218th ACS National Meeting, New Orleans, Aug. 22-26* **1999**, INOR.

[96] M. F. Sellin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1681.

[97] M. F. Sellin, P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 781.

[98] M. F. B. Sellin, Ingrid; Webster, Jeremy M.; Montilla, Francisco; Rosa, Vitor; Aviles, Teresa; Poliakoff, Martyn; Cole-Hamilton, David J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4569.

[99] D. Cole-Hamilton, M. Sellin, P. Webb, Pat.: **2002**, 41 pp

[100] P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15577.

[101] P. B. C.-H. Webb, David J, *Chem. Commun.* **2004**, 612.

[102] N. J. Meehan, M. Poliakoff, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **2000**, 1497.

[103] D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, *299*, 1702.

[104] G. Snyder, A. Tadd, M. A. Abraham, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 5317.

[105] S. Dharmidhikari, M. A. Abraham, *J. Supercritical Fluids* **2000**, *18*, 1.

[106] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Cat. Lett.* **2003**, *90*, 149.

[107] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452.

[108] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. S. K. Gorle, P. Wasserscheid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9853.

[109] A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 994.

[110] D. J. Cole-Hamilton, S. L. Desset, U. Hintermair, C. C. Santini, M. J. Muldoon, *DGMK Tagungsbericht* **2006**, *2006-4*, 41.

[111] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Catal.* **1976**, *43*, 322.

[112] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1742.

[113] K. S. Ro, S. I. Woo, *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 169.

[114] S. Bischoff, A. Weigt, M. Kant, U. Schuelke, B. Luecke, *Catal. Today* **1997**, *36*, 273.

[115] G. Ritter, G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech.* **1986**, *58*, 668.

[116] G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech.* **1991**, *63*, 659.

[117] A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8468.

[118] P. W. N. M. van Leeuwen, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182-183*, 107.

[119] R. Chen, R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14557.

[120] L. Leclercq, F. Hapiot, S. Tilloy, K. Ramkisoensing, J. N. H. Reek, P. W. N. M. van Leeuwen, E. Monflier, *Organometallics* **2005**, *24*, 2070.

[121] C. R. Marston, G. L. Goe, Pat.: **1988**, 10 pp

[122] G. Protzmann, G. Luft, *Appl. Catal., A* **1998**, *172*, 159.

[123] C. Disser, C. Muennich, G. Luft, *Appl. Catal., A* **2005**, *296*, 201.

[124] C. Münnich, PhD. thesis, Technischen Universität Darmstadt (Darmstadt), **2001**.

[125] D. Hesse, M. S. Redondo de Beloqui, *DECHEMA-Monogr.* **1989**, *118*, 305.

[126] H. L. Pelt, P. J. Gijsman, R. P. J. Verburg, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1985**, *33*, 119.

[127] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932.

[128] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010.

[129] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474.

[130] U. Hintermair, G. Zhao, C. C. Santini, M. J. Muldoon, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2007**, 1462.

[131] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* **1989**, *339*, 454.

[132] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1990**, *121*, 327.

[133] J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 94.

[134] M. E. Davis, *Chemtech* **1992**, *22*, 498.

[135] J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 100.

[136] J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 129.

[137] I. Toth, B. E. Hanson, I. Guo, M. E. Davis, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 209.

[138] M. E. Davis, J. P. Arhancet, B. E. Hanson, Pat.: **1990**, 11 pp

[139] I. T. Horvath, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 43.

[140] I. Toth, I. Guo, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 217.

[141] C. Bianchini, P. Barbaro, V. Dal Santo, R. Gobetto, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Adv. Syn. & Catal.* **2001**, *343*, 41.

[142] C. Bianchini, P. Barbaro, *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 17.

[143] G. Fremy, E. Monflier, J.-F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1474.

[144] F. Joo, M. T. Beck, *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 135.

[145] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 65.

[146] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177.

[147] J. P. Arhancet, PhD. thesis, Virgina Tech **1989**.

[148] E. Schwab, S. Mecking, *Organometallics* **2001**, *20*, 5504.

[149] J. Balue, J. C. Bayon, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *137*, 193.

[150] P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, W. Oberhauser, L. M. Bonzi, F. Rossi, V. Dal Santo, *Dalton Trans.* **2004**, 1783.

[151] P. Barbaro, *Chemistry-A European Journal* **2006**, *12*, 5666.

[152] A. Haynes, P. M. Maitlis, R. Quyoum, C. Pulling, H. Adams, S. E. Spey, R. W. Strange, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2565.

[153] H. J. Mueller, B. L. D. Marczinke, R. D. Klimesch, M. P. D. Roeper, L. D. Franz, P. D. Schreyer, J. D. Thomas, J. D. Mohr, K. D. Oppenlaender, W. D. Guenther, Pat.: **1994**, 11 pp

[154] A. Stobrawe, P. Makarczyk, C. Maillet, J.-L. Muller, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6674.

[155] J. Fang, H. Jin, T. Ruddy, K. Pennybaker, D. Fahey, B. Subramaniam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8687.

[156] F. Zhao, S.-i. Fujita, J. Sun, Y. Ikushima, M. Arai, *Chem. Commun.* **2004**, 2326.

[157] B. Subramaniam, D. H. Busch, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *809*, 364.

[158] W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, W. Konkol, H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 85.

[159] S. Hida, P. J. Roman, Jr., A. A. Bowden, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 345.

[160] T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson, T. Glass, W. Bebout, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2667.

[161] C. Larpent, H. Patin, N. Thilmont, J. F. Valdor, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 495.

[162] F. P. Pruchnik, R. Starosta, P. Smolenski, E. Shestakova, P. Lahuerta, *Organometallics* **1998**, *17*, 3684.

[163] D. Koch, PhD. thesis, MPI für Kohlenforschung (Mühlheim) / Friedrich Schiller Universität (Jena), **1998**.

[164] A. Hoek, in *Synthesis Gas Chemistry*, DGMK, Dresden, **2006**.

7 Anhang

7.1 Mathematischer Anhang

7.1.1 Berechnung der Kühlflächen

Als Näherung werden für die Wärmeübertrager vereinfachte Geometrien, wie Zylindermantel und Kreisfläche angenommen.
Für die Oberfläche eines Zylindermantel gilt

$$A_M = \pi \times d \times h$$

Formel 7-1 Formel zur Berechnung einer Zylindermanteloberfläche

für die Kreisfläche gilt

$$A_K = \frac{\pi}{4} \times d^2$$

Formel 7-2 Formel zur Berechnung einer Kreisfläche

Wärmeübertrager W_1

Der Doppelmantel kann näherungsweise als einseitig offener Zylinder betrachtet werden. Die Gesamtfläche ergibt sich aus der Summe von Mantelfläche und Grundfläche. Der Durchmesser des Reaktors beträgt innen d = 0.665 m und die Höhe $h_{(75\%)}$ = 0.475 m.

$$A_{W_1} = A_M + A_K = \pi \times 0.665\ m \times 0.475\ m + \frac{\pi}{4}(0.665)^2 = 1.35\ m^2$$

Formel 7-3 Berechnung der Tauscherfläche A_{W1} von W_1

Wärmeübertrager W_2

Dieser Tauscher ist zweigeteilt. Er besteht aus 6 Kühlschlangen mit einem Außendurchmesser d_a: 0.010 m und 9 Kühlschlangen mit einem Durchmesser von d_a: 0.012 m. Die Länge jeder Kühlschlange beträgt 2.07 m. Es ergibt sich für die einzelnen Gruppen:

$$A_{W_{2.1}} = 6 \times \pi \times 0.010\ m \times 2.07\ m = 0.39\ m^2$$

Formel 7-4 Berechnung der Tauscherfläche von $W_{2.1}$

$$A_{W_{2.1}} = 9 \times \pi \times 0.012\ m \times 2.07\ m = 0.70\ m^2$$

Formel 7-5 Berechnung der Tauscherfläche von $W_{2.2}$

Wärmeübertrager W_3

Der Wärmeübertrager W_3 besteht aus vier Wendeln mit je 8 Windungen. Die Rohrlänge jeder Wendel beträgt 3 m, der Außendurchmesser der Rohre d_a: 0.012 m. Für die Fläche ergibt sich:

$$A_{W_3} = 4 \times \pi \times 0.012\ m \times 3.0\ m = 0.45\ m^2$$

Formel 7-6 Berechnung der Tauscherfläche von W_3

7.1.2 Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten α_i für die Tauscher W_2 und W_3

Der Wärmeübergangskoeffizient α_i, der zur Berechnung der Kühlleistung der Wärmeübertrager benötig wird, wird am Beispiel eines mit Wasser turbulent durchströmten Rohres exemplarisch berechnet.

$$\alpha_i = \frac{Nu}{d_i} \times \lambda_{H_2O}$$

$$Nu = 0.024 \times Re^{0.8} \times Pr^{0.3} \times \left(\frac{L}{d_i}\right)^{-0.054}$$

$$Pr = \frac{\eta_{H_2O}}{a_{H_2O}}$$

$$Re = \frac{w \times d_i}{\eta_{H_2O}}$$

Formel 7-7 Formeln zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α_i

Der Durchmesser des Rohres betrage außen d_a: 0.012 m und innen d_i: 0.010 m. Die Berechnung erfolgt über die nachstehenden Formeln, mit der Nusseltzahl Nu, der Reynoldszahl Re und der Prandtlzahl Pr. Die Rohrlänge L wird 3 m angenommen. Die kinematische Viskosität von Wasser η_{H_2O} und der Temperaturleitfähigkeitskoeffizient a werden der Literatur entnommen (Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1 Parameter zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten

d_i	0.01 m
d_a	0.012 m
w	3.18 m s^{-1} $\left(\equiv \dot{V} = 15\ \mathrm{L\,min^{-1}}\right)$
η_{H_2O}	0.8925 10^{-6} m^2 s^{-1}
a	0.1457 10^{-6} m^2 s^{-1}
λ_{H_2O}	0.59 W m^{-1} K^{-1}

Mit den Werten aus Tabelle 7-1 ergibt sich:

$$Re = \frac{3.18 \times 0.01\ m \times m \times s}{0.8925\ 10^{-6}\ s \times m^2} = 3.563\ 10^4$$

$$Pr = \frac{0.8925\ 10^{-6}\ m^2 s}{0.1457\ m^2 s} = 6.125$$

$$Nu = 0.024 \times (3.563\ 10^4)^{0.8} \times 6.125^{0.3} \times \left(\frac{3\ m}{0.01\ m}\right)^{-0.054} = 133.1$$

$$\alpha_i = \frac{133.1}{0.01} \times 0.59 \frac{W}{m^2 K} = \mathbf{7853} \frac{\boldsymbol{W}}{\boldsymbol{m^2 K}}$$

Der so berechnete Wert liegt im Bereich der von einschlägiger Literatur angegebenen Werte für Rohre (a = 2000 bis 10000 W m^{2-} K^{-1}).[31] Für den Wärmeübertrager $W_{2.1}$ wird d_i: 0.008 m und w: 4.97 m s^{-1} angesetzt. Analog ergibt sich hier a_i: 11593 W m^{-2} K^{-1}.

7.1.3 Berechnung der Kühlleistung

Zur Berechnung der Kühlleistung nach Formel 7-8 werden der Wärmedurchgangskoeffizient k_w, die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_m und die Tauscherfläche A benötigt.

$$\dot{Q} = k_w \times \Delta T_m \times A$$

Formel 7-8 Allgemeine Formel zur Ermittlung der Kühlleistung eines Wärmeübertragers

Der Wärmedurchgangskoeffizient ergibt sich aus Formel 7-9 über den Wärmeübergangskoeffizienten α, der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials λ und den Rohrdurchmessern d_i und d_a. Soweit die erforderlichen Parameter nicht bereits bekannt oder berechnet sind werden sie der Literatur entnommen.

$$\frac{1}{k_w} = \frac{1}{\alpha_a} + \frac{d_a}{\alpha_i \times d_i} + \frac{d_a}{2 \times \lambda_{Rohr}} \times ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)$$

Formel 7-9 Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten k_w

<u>Kühlleistung Tauscher W_1</u>

Es wird angenommen, dass die Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser und Reaktionsmedium am Zulauf ΔT_a: 30 K und am Rücklauf ΔT_e: 25 K beträgt. Für die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ergibt sich damit:

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_a - \Delta T_e}{ln\left(\frac{\Delta T_a}{\Delta T_e}\right)} = \frac{30\ K - 25\ K}{ln\left(\frac{30\ K}{25\ K}\right)} = 27.4\ K$$

Formel 7-10 Ermittlung der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz bei W_1

Bei vollemaillierten Stahlrührkesseln werden in der Literatur Werte für k_w im Bereich von 300 bis 350 W m^{-2} K^{-1} angegeben. Unter Annahme k_w: 300 W m^{-2} K^{-1} ergibt sich für die Kühlleistung von W_1:

$$\dot{Q}_{W_1} = 300\,\frac{W}{m^2K} \times 27.4\,K \times 1.35\,m^2 = \mathbf{11.1\ kW}$$

Formel 7-11 Berechnung der Kühlleistung von W_1

Kühlleistung Tauscher W_2

Für die Berechnung von W_2 muss berücksichtigt werden, dass W_1 und W_2 in Reihe geschaltet sind, also an W_2 eine niedrigere Eingangstemperatur für das Kühlwasser anliegt. Nach Literaturangaben ist für Wärmeübertrager dieser Bauform mit einer Erwärmung des Kühlwassers um etwa 3 K m^{-1} zu kalkulieren. Es folgt also aus ΔT_a: 25K in Verbindung mit ΔT_e19 K ein ΔT_m: 21.9 K. Der Wärmeübergang α_i im Inneren des Tauschers wurde bereits berechnet. Aufgrund komplexer Strömungsverhältnisse an der Rohraußenseite wird der äußere Wärmeübergangskoeffizient aus Literaturwerten mit α_a: 2500 W m^{-2} K^{-1} übernommen. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient für Stahl ist λ_{Stahl}: 47 W m^{-1} K^{-1}. Damit folgt für k_w im Teil $W_{2.1}$ nach Formel 7-9

$$\frac{1}{k_w(W_{2.1})} = \left(\frac{1}{2500} + \frac{0.01}{11593 \times 0.008} + \frac{0.01}{2 \times 47} \times ln\left(\frac{0.01}{0.008}\right)\right)\frac{m^2K}{W} = 5.316\ 10^{-4}\,\frac{m^2K}{W}$$

$$k_w(W_{2.1}) = 1881\,\frac{W}{m^2K}$$

Formel 7-12 Exemplarische Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten für $W_{2.1}$

In Verbindung mit ΔT_m und $A_{W_{2.1}}$ erhält man für die Teilkühlleistung

$$\dot{Q}_{W_{2.1}} = 1881\,\frac{W}{m^2K} \times 21.9\,K \times 0.39\,m^2 = \mathbf{16.1\ kW}$$

Formel 7-13 Berechnung der Kühlleistung von $W_{2.1}$

Für den Teil $W_{2.2.}$ ergibt sich analog

$$k_w(W_{2.2}) = 1736\,\frac{W}{m^2K}$$

$$\dot{Q}_{W_{2.2}} = \mathbf{26.9\ kW}$$

Formel 7-14 Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten und der Kühlleistung für $W_{2\text{-}2}$

Kühlleistung Tauscher W_3

Bei Wärmeübertrager W_3 können die gleichen Überlegungen, wie für $W_{2.2}$ angewendet werden. Somit können α_i und α_a ohne weitere Berechnung von dort übernommen werden. Da der Kühler separat angeströmt wird ergibt sich eine Temperaturdifferenz von ΔT_m: 24.7 K. Für die Kühlleistung folgt analog zu W_2:

$$\dot{Q}_{W_{2.1}} = 1736 \frac{W}{m^2 K} \times 24.7\ K \times 0.45\ m^2 = \mathbf{19.3\ kW}$$

Formel 7-15 Berechnung der Kühlleistung von W_3

7.2 Betriebsanweisung

7.2.1 Vorbereitende Maßnahmen

1. Bereitstellung aller Sicherheitsmittel
    - CSA-Schutzausrüstung und Pressluftatmer im Bereitstellungsraum ausbreiten und betriebsbereit halten
    - Atemschutzmasken in ausreichender Anzahl mit Filter bestücken und dem Betriebspersonal aushändigen
    - Fahrbaren CO_2-Löscher vor die Anlage fahren
    - Spritzschutzanzüge anlegen
2. Vorrat im N_2-Tank prüfen
3. Sichtprüfung aller Anlagenteile auf erkennbare Beschädigung
4. Schließen aller manuellen Ventile der gesamten Anlage
5. Einschalten der:
    - Schutzgasversorgung
    - Pressluftversorgung
    - Kühlwasserversorgung
    - Stromversorgung
6. Aktivieren der Betriebsleuchte über Anlagensteuerung
7. Scharfstellen der akustischen Warneinrichtung durch Öffnen von VH-1
8. Verbindungsaufbau mit der Steuereinheit und Kontrolle der Funktion aller:
    - Thermoelemente, Temperaturanzeigen
    - Drucksensoren, Druckanzeigen
    - Magnetventile

Tabelle 7-2 Betriebsanweisung Teil 1

Ventil	Funktion	Stellung (stromlos)	Kontrolle
VM-1	Zulauf Kaltwasser für Heizkreislauf	offen	
VM-3	Ablauf Kaltwasser für Heizkreislauf	offen	
VM-5	Umlauf für Heizung	offen	
VM-6	Hupe	offen	
VM-7	Zulauf Kaltwasser für Kühlkreislauf	offen	
VM-9	Entlüftung VC-6	offen	
VM-11	Entlüftung VL-8	offen	
VM-2	Zulauf Heißwasser für Heizkreislauf	geschlossen	
VM-4	Ablauf Heißwasser für Heizkreislauf	geschlossen	
VM-10	Zuluft für VC-6	geschlossen	
VM-12	Zuluft für VL-8	geschlossen	

- Pneumatischen Ventile

Tabelle 7-3 Betriebsanweisung Teil 2

Ventil	Funktion	Stellung (drucklos, stromlos)	Kontrolle
VC-6	Kugelventil zwischen RC-1 und VC-5/ VL-2	geschlossen	
VL-8	Kugelventil zwischen VC-1 und VS-5/ VL-7	geschlossen	
VM-8	Kugelventil an der Quenchvorlage	offen	

9. Drucktest des Glasteils der Anlage mit 0.3 bar Überdruck einschließlich Überprüfung der Sicherheitseinrichtungen

Tabelle 7-4 Betriebsanweisung Teil 3

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	auf 0.3 bar Schutzgaseinstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-04	öffnen	
4	VL-05	öffnen	
5	BL-01	Dichtigkeit aller Verbindungen prüfen	
6		auf 0.45 bar Schutzgas erhöhen	
7	VÜ-03	Funktion prüfen	
8	VÜ-02	Funktion prüfen	
9	VÜ-07	Funktion prüfen	
10		auf 0.3 bar Schutzgas absenken	

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
11	VS-04	schließen	
12	VL-05	schließen	
13	VS-06	öffnen	
14	BC-02	Dichtigkeit aller Verbindungen prüfen	
15		auf 0.45 bar Schutzgas erhöhen	
16	VÜ-04	Funktion prüfen	
17		auf 0.3 bar Schutzgas absenken	
18	VS-06	schließen	
19	VS-07	öffnen	
20	BC-03	Dichtigkeit aller Verbindungen prüfen	
21		auf 0.45 bar Schutzgas erhöhen	
22	VÜ-05	Funktion prüfen	
23		auf 0.3 bar Schutzgas absenken	
24	VC-07	schließen	
25	VS-09	öffnen	
26	VS-10	öffnen	
27	VS-11	öffnen	
28	VC-05	öffnen	
29	BC-04	Behälter und angrenzende Glasleitungen auf Dichtigkeit prüfen	
30		auf 0.45 bar Schutzgas erhöhen	
31	VÜ-08	Funktion prüfen	
32		auf 0.3 bar Schutzgas absenken	
33	VS-11	schließen	
34	VC-05	schließen	
35	VL-2	öffnen	
36	VL-3	öffnen	
37	PL-1	Pumpe und Lösungsmittelsteigleitung auf Dichtigkeit prüfen	
38	VL-2	schließen	
39	VL-3	schließen	
40	VS-09	schließen	
41	VS-10	schließen	

10. Drucktest des Stahlteils der Anlage mit 3 bar Überdruck und Überprüfung der Sicherheitsverriegelung von Glas- und Stahlteil über VC-06 und VC-08

Tabelle 7-5 Betriebsanweisung Teil 4

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VS-14	öffnen	
2	VS-12	öffnen	
3	RC-01	Dichtigkeit prüfen	
4	VÜ-01	Handauslösung prüfen	
5	VC-10	in Richtung Schutzgas öffnen	
6	BC-01	Dichtigkeit prüfen	
7	VÜ-09	Handauslösung prüfen	
8	VC-01	öffnen	
9	VC-02	öffnen	
10		Dichtigkeit der Butadienzuleitung in RC-01 prüfen	
11	VS-14	schließen	
12	VS-12	schließen	
13	VC-10	schließen	
14	VÜ-01	über Handauslösung BC-01 und RC-01 auf 0,5 bar druckentlasten	
15	VC-06	Prüfen der automatischen Sperreinrichtung	
16	VL-08	prüfen der automatischen Sperreinrichtung	
17	VÜ-01	über Handauslösung BC-01 und RC-01 druckentlasten	
18	VC-01	schließen	
19	VC-02	schließen	

11. NOT-Aus Test

- Not-Aus Taste betätigen
- Hupe muss im Dauerton ertönen
- Alle Ventile müssen gemäß nachstehender Tabelle schalten

Tabelle 7-6 Betriebsanweisung Teil 5

Ventil	Funktion	Stellung (stromlos)	Kontrolle
VM-1	Zulauf Kaltwasser für Heizkreislauf	offen	
VM-3	Ablauf Kaltwasser für Heizkreislauf	offen	
VM-5	Umlauf für Heizung	offen	
VM-6	Hupe	offen	
VM-7	Zulauf Kaltwasser für Kühlkreislauf	offen	
VM-8	Quenchvorlage	offen	
VM-9	Entlüftung VC-6	offen	
VM-11	Entlüftung VL-8	offen	
VM-2	Zulauf Heißwasser für Heizkreislauf	geschlossen	
VM-4	Ablauf Heißwasser für Heizkreislauf	geschlossen	
VM-10	Zuluft für VC-6	geschlossen	
VM-12	Zuluft für VL-8	geschlossen	
VC-6	Kugelventil zwischen RC-1 und VC-5/ VL-2	geschlossen	
VL-8	Kugelventil zwischen VC-1 und VS-5/ VL-7	geschlossen	

- Funktion des Kühlkreislaufs über die Thermosensoren auf der Steuereinheit und die analogen Anzeigen prüfen
- Not Aus Taste durch herausziehen wieder deaktivieren

12. Quenchvorlage in Betriebsbereitschaft versetzen

- Vorlage im Labor mit einer methanolischen Lösung von BHT befüllen und ca. 10 bar CO_2 aufpressen
- Vorlage an VQ-01 montieren und Magnetventil VM-08 mit Druckschalter I-11 verbinden

Tabelle 7-7 Betriebsanweisung Teil 6

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VQ-01	öffnen	
2	VQ-02	öffnen	

7.2.2 Anlage in Betriebsbereitschaft versetzten

1. Kryostat für Butadienvorlage auf -20 °C einstellen und einschalten
2. Komplette Anlage gemäß nachstehender Arbeitsfolge unter Schutzgasatmosphäre bringen

Tabelle 7-8 Betriebsanweisung Teil 7

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	PV-01	einschalten	
3	VS-01	langsam öffnen	
4	VS-04	langsam öffnen	
5	VL-05	langsam öffnen	
6	BL-01	warten bis Behälter auf p < 20 mbar evakuiert ist	
7	VS-01	schließen	
8	VS-02	langsam öffnen	
9	BL-01	warten, bis Behälter unter 0.3 bar Überdruck steht	
10	VS-02	schließen	
11		Schritt 3-10 weitere 3 mal wiederholen	
12	VS-04	schließen	
13	VL-05	schließen	
14	VS-01	langsam öffnen	
15	VS-06	öffnen	
16	BC-02	warten bis Behälter auf p < 20 mbar evakuiert ist	
17	VS-01	schließen	
18	VS-02	langsam öffnen	
19	BC-02	warten, bis Behälter unter 0.3 bar Überdruck steht	
20	VS-02	schließen	
21		Schritte 14-20 weitere 3 mal wiederholen	
22	VS-06	schließen	
23	VS-01	langsam öffnen	
24	VS-07	öffnen	
25	BC-03	warten bis Behälter auf p < 20 mbar evakuiert ist	
26	VS-01	schließen	
27	VS-02	langsam öffnen	
28	BC-03	warten, bis Behälter unter 0.3 bar Überdruck steht	
29	VS-02	schließen	
30		Schritte 23-29 weitere 3 mal wiederholen	
31	VS-07	schließen	

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
32	VS-01	langsam öffnen	
33	VS-09	öffnen	
34	VS-10	öffnen	
35	VS-11	öffnen	
36	VC-05	öffnen	
37	VL-02	öffnen	
38	VL-03	öffnen	
39	BC-04	warten bis Behälter auf p < 20 mbar evakuiert ist	
40	PL-01	warten bis Pumpe auf p < 20 mbar evakuiert ist	
41	VS-01	schließen	
42	VS-02	langsam öffnen	
43	BC-04	warten, bis Behälter unter 0.3 bar Überdruck steht	
44	PL-01	warten, bis Pumpe unter 0.3 bar Überdruck steht	
45	VS-02	schließen	
46		Schritte 32-45 weitere 3 mal wiederholen	
47	VS-09	schließen	
48	VS-10	schließen	
49	VS-11	schließen	
50	VC-05	schließen	
51	VL-02	schließen	
52	VL-03	schließen	
53	VS-01	langsam öffnen	
54	VS-05	langsam öffnen	
55	VC-01	langsam öffnen	
56	VC-02	langsam öffnen	
57	BC-01	warten bis Behälter auf p < 20 mbar evakuiert ist	
58	RC-01	warten bis Behälter auf p < 20 mbar evakuiert ist	
59	VS-01	schließen	
60	VS-02	langsam öffnen	
61	BC-01	warten, bis Behälter unter 0.3 bar Überdruck steht	
62	RC-01	warten, bis Behälter unter 0.3 bar Überdruck steht	
63		Schritte 55-62 weitere 3 mal wiederholen	
64	VC-01	schließen	
65	VC-02	schließen	
66	VS-05	schließen	
67	VS-02	schließen	

3. Anlage mit Lösungsmittel beschicken und Reaktor befüllen

Tabelle 7-9 Betriebsanweisung Teil 8

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	0.3 bar Schutzgas einstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-09	öffnen	
4	VS-19	öffnen	
5	VS-21	öffnen	
6	VS-22	öffnen	
7	VL-01	öffnen	
8	PL-01	einschalten	
9	VL-02	öffnen	
10	VC-06	öffnen	
11	RC-01	Reaktor mit der gewünschten Menge Lösungsmittel füllen	
12	VL-02	schließen	
13	PL-01	ausschalten	
14	VL-02	öffnen	
15	VS-10	öffnen	
16		warten bis Glasleitung zu RC-01 vollständig entleert sind	
16	VL-01	schließen	
16	VL-02	schließen	
17	VC-06	schließen	
18	VS-10	schließen	
19	VS-02	schließen	
20	VS-09	schließen	
21	VS-19	schließen	
22	VS-21	schließen	
23	VS-22	schließen	
24	VS-02	schließen	

4. Spülvorlage befüllen

Tabelle 7-10 Betriebsanweisung Teil 9

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	0.3 bar Schutzgas einstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-04	öffnen	
4	VS-19	öffnen	
5	VS-22	öffnen	
6	VL-01	öffnen	
7	PL-01	einschalten	
8	VL-03	öffnen	
9	VL-04	öffnen	
10	BL-01	Behälter mit max. 50 L Lösungsmittel befüllen	
11	VL-04	schließen	
12	PL-01	ausschalten	
13	VL-01	schließen	
14	VL-03	schließen	
15	VS-04	schließen	
16	VS-19	schließen	
17	VS-22	schließen	
18	VS-02	schließen	

5. Reaktor temperieren

- der Reaktor muss vor Einschaltung der Temperierung zu mindestens 25% gefüllt sein um die Innentemperatur verlässlich messen zu können
- Ventile VW-01 und VW-02 an der Heizung (WH-01) öffnen
- am Schaltkasten folgende Geräte einschalten
  - Heizung (WH-01)
  - Umwälzpumpe (PW-01)
- Funktion der Umwälzpumpe am Warmwasserbehälter BW-01 kontrollieren
- Auf dem Frontpanel der Steuereinheit den Sollwert für die Reaktorinnentemperatur eingeben
- Regelung einschalten

6. Vorlagen BC-2 und BC-3 mit *sec.* BuLi und TMEDA beschicken

- TMEDA
  - frisch destilliertes entgastes in den vorgesehen Tropftrichter im Labor einfüllen
  - Anweisungen aus folgende Tabelle folgen

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	0.3 bar Schutzgas einstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-07	öffnen	
4	VS-17	vorsichtig öffnen, um einen Teil des Überdrucks zu entlasten	
5		Tropftrichter auf die Schliffhülse an VS-17 aufsetzten, klammern und dabei mit Schutzgas die Anschlüsse spülen	
6	VS-17	schließen	
7	VC-09	öffnen (Schliffhahn am Tropftrichter)	
8	BC-03	mit TMEDA füllen	
9	VC-09	schließen	
10	VS-17	vorsichtig öffnen, um einen Teil des Überdrucks zu entlasten	
11		Tropftrichter entfernen und Schliffhülse mit Stopfen verschließen	
12	VS-17	schließen	
13	VS-04	öffnen	
14	VL-05	öffnen	
15	VL-10	öffnen	
16	BC-03	mit 2 L Cyclohexan füllen	
17	VL-05	schließen	
18	VL-10	schließen	
19	VS-07	schließen	
20	VS-04	schließen	

Tabelle 7-11 Betriebsanweisung Teil 11

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	0.3 bar Schutzgas einstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-07	öffnen	
4	VS-17	vorsichtig öffnen, um einen Teil des Überdrucks zu entlasten	
5		Tropftrichter auf die Schliffhülse an VS-17 aufsetzten, klammern und dabei mit Schutzgas die Anschlüsse spülen	
6	VS-17	schließen	
7	VC-09	öffnen (Schliffhahn am Tropftrichter)	
8	BC-03	mit TMEDA füllen	
9	VC-09	schließen	
10	VS-17	vorsichtig öffnen, um einen Teil des Überdrucks zu entlasten	
11		Tropftrichter entfernen und Schliffhülse mit Stopfen verschließen	
12	VS-17	schließen	
13	VS-04	öffnen	
14	VL-05	öffnen	
15	VL-10	öffnen	
16	BC-03	mit 2 L Cyclohexan füllen	
17	VL-05	schließen	
18	VL-10	schließen	
19	VS-07	schließen	
20	VS-04	schließen	

- *sec.* BuLi
  - Auffangwanne für die *sec.*-Butyllithium Vorratsflasche mit Sand füllen
  - Schutzkleidung anlegen:
    - Einfüllender: Schutzhelm mit Gesichtsschutz, Schutzhandschuhe Chemikalienschutzanzug
    - Assistent: Schutzhelm, Schutzhandschuhe, Chemikalienschürze
  - Assistent bringt steht mit Pulverlöscher auf der Bühne in Bereitschaft
  - Einfüllender holt einzeln die 1 L Flaschen *sec.*-Butyllithium in einem Eimer auf die Bühne und bringt sie nach Entleerung wieder zurück ins Labor, bevor die nächste an die Anlage gebracht wird.
  - Anweisungen zum Beschicken der Anlage gemäß folgender Tabelle befolgen

Tabelle 7-12 Betriebsanweisung Teil 12

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	0.1 bar Schutzgas einstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-06	öffnen	
4	VS-16	Bubbler anschließen	
5	VS-16	vorsichtig öffnen und Bubbler mit Schutzgas spülen	
6	VC-08	öffnen und Leitung mit Schutzgas spülen	
7		Kapillare vorsichtig in das Septum der sec. BuLi einführen; nicht in die Flüssigkeit eintauchen	
8	VS-06	schließen	
9		warten bis der Restüberdruck über den Bubbler an VS-16 abgebaut ist	
10		zweite Kapillare mit Schutzgas in das Septum der sec. BuLi Flasche einstechen und in der Gasphase belassen	
11		die erste Kapillare (an VC-08) vorsichtig bis zum Boden der Vorratsflasche absenken	
12		Schutzgasüberdruck so einstellen, dass ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom in die Vorlage aufgebaut wird	
13	BC-02	mit dem Inhalt der Vorratsflasche füllen	
14		bei vollständig entleerter Vorratsflasche oder erreichen der gewünschten Füllmenge solange Schutzgas über die Einfüllkapillare nachdrücken, bis sie vollständig in die Vorlage entleert ist	
15	VC-08	schließen	
16	VS-16	schließen	
17		Einfüllkapillare in ein Becherglas mit Cyclohexan tauchen	

- nachdem die gewünschte Menge *sec.*-Butyllithium in die Anlage gefüllt ist, werden gemäß folgendem Schema 4 L Cyclohexan zu Verdünnung hinzugegeben

Tabelle 7-13 Betriebsanweisung Teil 13

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VS-02	öffnen	
2	VS-04	öffnen	
3	VS-06	öffnen	
4	VL-05	öffnen	
5	VL-09	öffnen	
6	BC-02	mit 4 L Cyclohexan beschicken	
7	VL-05	schließen	
8	VL-09	schließen	
9	VS-04	schließen	
10	VS-06	schließen	
11	VS-02	schließen	

7. Vorlage BC-1 mit 1,3-Butadien beschicken

- Gefüllte Wägevorlage über den angeschlagenen Flaschenzug in Position bringen und mit einer Kette sichern
- Vom Schutzgasverteiler aus eine flexible Leitung zur Wägevorlage herstellen
- Ablassleitung der Vorlage mit dem Einleitrohr an BC-01 verbinden
- Anleitung gemäß nachfolgender Tabelle befolgen

Tabelle 7-14 Betriebsanweisung Teil 14

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VS-13	öffnen	
2		auf Vakuum stellen	
3		warten bis Leitung zur Vorlage auf $p < 20$ mbar evakuiert ist	
4		auf Schutzgas stellen	
5		warten bis Leitung zur Vorlage unter 0.3 bar Schutzgas steht	
6		Schritt 1-5 für weitere drei mal wiederholen	
7	VS-13	schließen	
8		Ablassventil der Wägevorlage öffnen	
9	VC-10	in Richtung Befüllleitung öffnen	

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
10	BC-01	Über Schutzgasverteiler 2 bar Druck auf die Wägevorlage geben und das gesamte Butadien in BC-01 einfüllen	
11	VC-10	schließen	
12		Schutzgasleitung zu Wägevorlage schließen	
13	VC-11	langsam öffnen und Druck ablassen	
14		Wägevorlage demontieren und Ablassventil schließen	

8. Kessel RC-01 mit *sec* BuLi und TMEDA befüllen

    - Anleitung befolgen

Tabelle 7-15 Betriebsanweisung Teil 15

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VS-02	öffnen	
2	VS-21	öffnen	
3	VS-22	öffnen	
4	VS-06	öffnen	
5	VS-04	öffnen	
6	VC-06	öffnen	
7	VC-05	öffnen	
8	VC-03	öffnen	
9	BC-02	Vorlage entleeren	
10	VL-05	öffnen	
11	VL-09	öffnen	
12	BC-02	mit Cyclohexan spülen	
13	BC-04	mit Cyclohexan spülen	
14	VL-05	schließen	
15	VL-09	schließen	
16	VC-03	schließen	
17	VS-06	schließen	
18	VS-07	öffnen	
19	VC-04	öffnen	
20	BC-03	Vorlage entleeren	
21	VL-05	öffnen	
22	VL-10	öffnen	
23	BC-03	mit Cyclohexan spülen	

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
24	BC-04	mit Cyclohexan spülen	
25	VL-05	schließen	
26	VL-10	schließen	
27	VC-04	schließen	
28	VC-05	schließen	
29	VC-06	schließen	
30	VS-07	schließen	
31	VS-02	schließen	
32	VS-21	schließen	
33	VS-22	schließen	
34	VS-04	schließen	

9. Vorlage BC-3 mit Abbruchreagenz beschicken

- Anleitung befolgen

Tabelle 7-16 Betriebsanweisung Teil 16

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	I-20	0.3 bar Schutzgas einstellen	
2	VS-02	öffnen	
3	VS-07	öffnen	
4	VS-17	Bubbler anschließen	
5	VS-17	vorsichtig öffnen, um einen Teil des Überdrucks zu entlasten	
6	BC-03	Septum in die Schliffhülse im Schutzgasgegenstrom einsetzen	
7	VS-07	schließen	
8	BC-03	Abbruchreagenz über das Septum einspritzen	
9	VS-07	öffnen	
10	BC-03	Septum entfernen und Hülse mit Stopfen verschließen	
11	VS-17	schließen	
12	VS-04	öffnen	
13	VL-05	öffnen	
14	VL-10	öffnen	
15	BC-03	mit 2 L Cyclohexan füllen	
16	VL-05	schließen	

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
17	VL-10	schließen	
18	VS-07	schließen	
19	VS-04	schließen	
20	VS-02	schließen	

7.2.3 Reaktion starten und beenden

- Kontrolle aller Anlagenparameter
- Sichtprüfung der Anlage auf Leckagen an den gefüllten Vorlagebehältern
- Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf Maximal

Tabelle 7-17 Betriebsanweisung Teil 17

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VC-02	öffnen	
2	VC-01	öffnen	
3	BC-01	entleeren	
4	VC-10	mit N_2 BC-01 restentleeren	

- Nach 30 s Reaktion Rührgeschwindigkeit wieder auf halbe Leistung reduzieren
- Reaktionsparameter kontrollieren
- Nach 30 min ggf. über Handauslösung von VÜ-01 vorsichtig den Reaktor RC-01 auf p< 0.3 bar Überdruck entlasten
- Abbruchreagenz hinzugeben

Tabelle 7-18 Betriebsanweisung Teil 18

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
1	VS-02	öffnen	
2	VS-21	öffnen	
3	VS-22	öffnen	
4	VS-07	öffnen	
5	VC-04	öffnen	
6	VC-05	öffnen	
7	VC-06	öffnen	
8	BC-03	entleeren	
9	VC-04	schließen	
10	VC-05	schließen	

Nr.	Armatur	Tätigkeit	Kontrolle
11	VC-06	schließen	
12	VS-02	schließen	
13	VS-21	schließen	
14	VS-22	schließen	
15	VS-07	schließen	

7.2.4 Reaktionslösung in den Destillationskessel überführen

- Reaktionslösung durch Herabsetzung des Temperatursollwerts auf 20 °C herunter kühlen
- Warten bis die Reaktionslösung den Sollwert erreicht hat
- Universaltankschlauch an VC-7 mit dem Destillationskessel verbinden
- Reaktordruck auf 1 bar einstellen
- Dazu entweder über die Handauslösung von VÜ-1 Druck entlasten
- Oder über das Schutzgasventil VS-12 mit Schutzgas den Druck auf 1 bar erhöhen
- Ventile am Destillationskessel und Schlauch öffnen
- VC-7 vorsichtig öffnen und Reaktorinhalt in den Destillationskessel überführen
- Betriebsanweisung des Destillationskessels beachten und insbesondere auf Druckausgleich achten
- Nach vollständiger Entleerung VC-7 schließen
- Reaktorinhalt einmal unter Rühren mit ca. 50 L frischem Lösungsmittel spülen

Tabelle 7-19 Betriebsanweisung Teil 19

Nr.	Ventil	Funktion	Stellung/Tätigkeit	Kontrolle
1	VÜ-1	Reaktordruck entlasten	öffnen	
2	VC-6	Zulauf Reaktor	öffnen	
3	VC-5	Ablauf Verteilervorlage	öffnen	
4	VC-3	Ablauf BuLi Vorlage	öffnen	
5	VL-9	Zulauf BuLi Vorlage	öffnen	
6	VL-5	Ablauf Lösungsmittelvorlage	öffnen	
7	VS-1	Vakuumleitung	geschlossen	
8	VS-2	Schutzgasversorung (Glasteil)	offen	
9	VS-4	Schutzgasversorgung (Vorlage)	öffnen	

- Spülvorgang beenden

Tabelle 7-20 Betriebsanweisung Teil 20

Nr.	Ventil	Funktion	Stellung	Kontrolle
1	VL-5	Ablauf Lösungsmittelvorlage	schließen	
2	VL-9	Zulauf BuLi Vorlage	schließen	
3	VC-3	Ablauf BuLi Vorlage	schließen	
4	VC-5	Ablauf Verteilervorlage	schließen	
5	VC-6	Zulauf Reaktor	schließen	
6	VS-4	Schutzgasversorgung (Vorlage)	schließen	
7	VS-1	Vakuumleitung	geschlossen	
8	VS-2	Schutzgasversorung (Glasteil)	geschlossen	

7.2.5 Gesamtventilliste und Fließschema der Duckluftversorgung

Tabelle 7-21 Gesamtventilliste

Ventil	Funktion
VL-01	Ablauf Destillatvorlage
VL-02	Lösungsmittelzuleitung Reaktor RC-01
VL-03	Absperrung Lösungsmittelsteigleitung
VL-04	Zulauf BL-01
VL-05	Ablauf BL-01
VL-06	Zulaufventil BC-01 (unter BL-01)
VL-07	Zulaufventil BC-01 (direkt an der Vorlage)
VL-08	Absperrventil BC-01 von Glasapparatur
VL-09	Zulauf BC-2
VL-10	Zulauf BC-3
VL-11	Lösemittelzapfstelle Steigleitung
VL-12	Entleerung Lösungsmittelpumpe PL-1
VC-01	Ablaufventil BC-01
VC-02	zur Vorlage BC-01 (1,3-Butadien)
VC-03	Ablauf BC-02
VC-04	Ablauf BC-03
VC-05	Ablauf BC-04
VC-06	zur Vorlage BC-4 (Verteilervorlage)

Ventil	Funktion
VC-07	Auslassventil an Tauchrohr; RC-01
VC-08	Kugelventil *sec.*-Butyllithium Einspritzung BC-02
VC-09	Schliffhahn an Tropftrichter für TMEDA BC-03
VC-10	3-Wege Verteiler, 3 bar Schutzgas/ Butadieneinfüllleitung
VC-11	Entlüftung BC-01, Butadieneinfüllleitung
VÜ-01	Überdruckventil RC-01, 6 bar[164]
VÜ-02	Überdruckventil Schutzgasleitung, 0.3bar mit Bubbler
VÜ-03	Überdruckventil BL-01, 0.4 bar
VÜ-04	Überdruckventil BC-02, 0.4 bar
VÜ-05	Überdruckventil BC-03, 0.4bar
VÜ-06	Überdruckventil BS-01, 6 bar
VÜ-07	Überdruckventil Schutzgasleitung, 0.4 bar
VÜ-08	Überdruckventil BC-04, 0.4bar
VÜ-09	Überdruckventil BC-01, 3 bar
VS-01	Absperrung PV-01 und PV-02
VS-02	Absperrung 0,3 bar Schutzgaszuleitung für Vorlagen
VS-03	Absperrung Vakuumleitung für Reaktor RC-01 von PV-01 und PV-02
VS-04	Schutzgasversorgung BL-01
VS-05	Schutzgas BC-01; 0,3 bar
VS-06	Schutzgaszuleitung BC-02
VS-07	Schutzgaszuleitung BC-03
VS-08	Absperrung Vakuumleitung für Reaktor RC-01
VS-09	Absperrung 0.3 bar Schutzgaszuleitung für Reaktor RC-01
VS-10	Absperrung 0.3 bar Schutzgaszuleitung für RC-01 an der Lösungsmittelleitung
VS-11	Schutzgaszuleitung BC-04
VS-12	Schutzgaszuleitung RC-01, 3 bar
VS-13	Schutzgas BC-01; Butadieneinfüllleitung; 0.3 bar
VS-14	Absperrventil an BS-01 für RC-01 und BC-01
VS-15	Absperrventil an BS-01 für 3 bar Verteiler
VS-16	Entlüftung BC-02
VS-17	Entlüftung BC-03
VS-18	Abluftventil Destillatvorlage
VS-19	Ventil zur Gaspendelleitung an der Destillatvorlage
VS-20	Ablassventil an der Destillatvorlage
VQ-1	Ventil Quenchleitung, unten
VQ-2	Ventil Quenchleitung, Mitte

Ventil	Funktion
VQ-3	Ventil Quenchleitung, oben
VM-1	Zulauf Kaltwasser für Heizkreislauf
VM-3	Ablauf Kaltwasser für Heizkreislauf
VM-5	Umlauf für Heizung
VM-6	Magnetventil Hupe
VM-7	Zulauf Kaltwasser für Kühlkreislauf
VM-8	Magnetventil Quenchvorlage
VM-9	Entlüftung VC-6
VM-11	Entlüftung VL-8
VM-2	Zulauf Heißwasser für Heizkreislauf
VM-4	Ablauf Heißwasser für Heizkreislauf
VM-10	Zuluft für VC-6
VM-12	Zuluft für VL-8
VH-1	Handventil Hupe

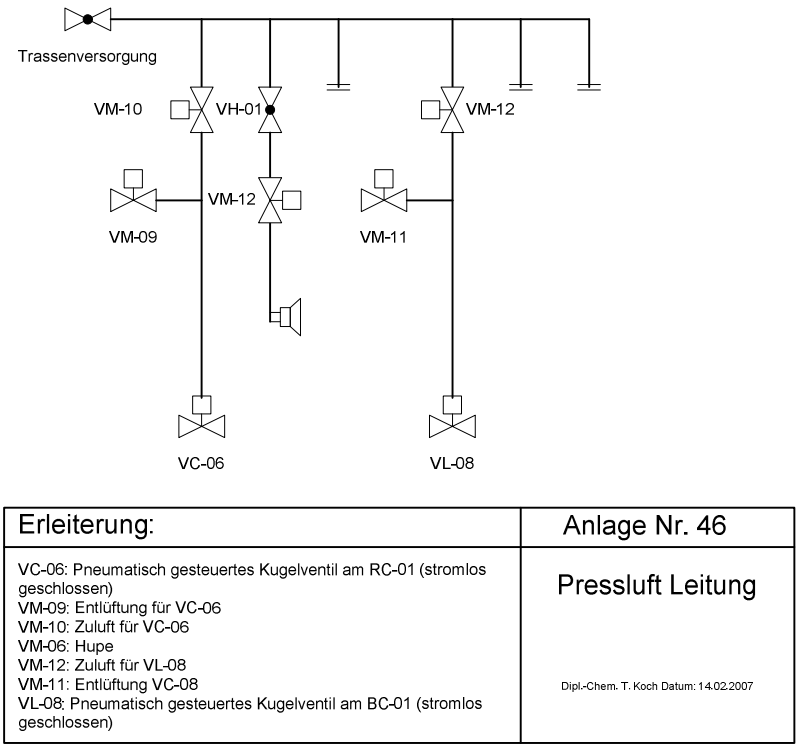


Abbildung 7-1 Fließschema der Pressluftversorgung an der Polymerisationsanlage

7.3 Übersicht aller in der Arbeit aufgeführten Katalyseexperimente

7.3.1 Experimente mit Butadienoligomeren

10 mL Autoklav

Tabelle 7-22 Hydroformylierung der Oligomere; Katalyseexperimente im 10 mL Autoklaven

Versuch	Substrat	n(Substrat)/ mmol	Substrat/ Kat	Ligand/ Rhodium	p(CO/H_2)	(CO/H_2)/ Substrat	p(CO_2)/ bar	T/°C	t / h
Kat 3	PB-40	1.03	1500	3	70	2	200	80	4
Kat 4	PB-40	1.06	500	2	70	2	200	100	24

20 mL Autoklav

Tabelle 7-23 Hydroformylierung der Oligomere; Katalyseexperimente im 20 mL Autoklaven

Versuch	Substrat	n(Substrat)/ mmol	Substrat/ Kat	Ligand/ Rhodium	p(CO/H_2)	(CO/H_2)/ Substrat	p(CO_2)/ bar	T/°C	t / h
20080626a	Oligomer 3	6.89	2000	3	20	2	140	80	1,5
Kat 24	PB-40	0.21	100	2	8	2	100	80	24
Kat 25	PB-40	0.25	100	2	8	2	100	80	24
Kat 30	PB-40	0.40	1000	4	16	2	0	80	24
Kat 56	PB-40	0.40	1000	4	16	2	100	80	1
Kat 57	PB-40	0.40	1000	1	16	2	100	80	1
Kat 58	PB-40	0.40	1000	2	16	2	100	80	1
Kat 59	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	80	1
Kat 63	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	100	1
Kat 64	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	120	1
Kat 65	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	140	1
Kat 66	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	60	1
Kat 67	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	70	1
Kat 68	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	90	1
Kat 73	PB-40	0.48	1000	3	8	1	100	80	1
Kat 74	PB-40	0.53	1000	3	24	2	100	80	1
Kat 75	PB-40	0.44	1000	3	16	3	100	80	1
Kat 81	PB-40	0.40	1000	5	16	2	100	80	1
Kat 82	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	77	1
Kat 83	PB-40	0.40	1000	3	16	2	100	73	1
Kat 84	PB-40	0.40	1000	2,5	16	2	100	80	1
Kat 89	PB-40	0.40	1000	10	16	2	100	80	1
Kat 90	PB-40	0.40	1000	7	16	2	100	80	1
Kat 92	PB-40	0.43	1000	3	12	1,5	100	80	1
Kat 93	PB-40	0.45	1000	3	20	2,5	100	80	1
Kat 94	PB-40	0.40	1000	3	28	3,5	100	80	1

100 mL Autoklav

Tabelle 7-24 Hydroformylierung der Oligomere; Katalyseexperimente im 100 mL Autoklaven

Versuch	Substrat	n(Substrat)/ mmol	Substrat/ Kat	Ligand/ Rhodium	p(CO/H_2)	(CO/H_2)/ Substrat	p(CO_2)/ bar	T/°C	t / h
20070329a	PB-40 (TMS)	8.17	3000	3	30	1	100	80	2
20070418a	Oligomer 3	5.50	3000	3	40	2	160	100	4
20070420a	Oligomer 3	5.34	3000	3	40	2	160	60	4
20070423a	Oligomer 3	5.34	3000	3	40	2	160	80	4
Kat 28	PB-40	5.00	1000	5	40	2	100	80	24
Kat 69	PB-40	5.00	1000	3	30	2	100	80	1

7.3.2 Experimente mit dem Zweiphasensystem

20 mL Autoklav mit 1-Octen

Tabelle 7-25 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen

Versuch	n (Substrat) / mmol	Substrat/ Kat	Ligand / Rhodium	p(CO/H_2)	(CO/H_2)/Substrat	p(CO_2) / bar	Rührer / U min^{-1}	T / °C	t / h
WFK 2	2.34	496	3	11	2	100	250	80	20
WFK 4	2.34	496	3	11	2	100	250	80	20
WFK 6	2.34	496	3	11	2	100	250	80	20
WFK 8	2.34	496	3	11	2	100	250	80	20
WFK 1	2.34	512	3	11	2	100	250	80	20
WFK 3	2.34	512	3	11	2	100	250	80	20
WFK 5	2.34	512	3	11	2	100	250	80	20
WFK 7	2.34	512	3	11	2	100	250	80	20

20 mL Autoklav mit 1-Octadecen

Tabelle 7-26 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octadecen

Versuch	n (Substrat) / mmol	Substrat/ Kat	Ligand / Rhodium	p(CO/H_2)	(CO/H_2)/Substrat	p(CO_2) / bar	Rührer / U min^{-1}	T / °C	t / h
WFK 31	2.19	482	3	11	2	100	250	80	20
WFK 35	2.19	482	3	11	2	100	250	80	20
WFK 38	2.19	482	3	11	2	100	250	80	20
WFK 43	2.19	482	3	11	2	100	250	80	20
WFK 43a	2.19	482	3	11	2	100	250	80	20
WFK 32	2.19	500	3	11	2	100	250	80	20
WFK 36	2.19	500	3	11	2	100	250	80	20
WFK 39	2.19	500	3	11	2	100	250	80	20
WFK 44	2.19	500	3	11	2	100	250	80	20

20 mL Autoklav mit 1-Tetradecen

Tabelle 7-27 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Tetradecen

Versuch	n (Substrat) / mmol	Substrat/ Kat	Ligand / Rhodium	$p(CO/H_2)$	(CO/H_2)/Substrat	$p(CO_2)$ / bar	Rührer / U min^{-1}	T / °C	t / h
20070919a	3.89	368	3	20	2	160(220)	250	80	24
20070914a	3.93	371	3	20	2	0	250	80	24
20070913a	3.79	358	3	20	2	0	250	80	24
20070911a	4.03	380	3	20	2	0	250	80	24
20070907a	4.07	384	3	20	2	180	250	80	24
20070905a	4.09	386	3	20	2	180	250	80	24
20070904a	4.36	412	3	20	2	130	250	80	24
20070903a	3.90	368	3	20	2	120(140)	250	80	24
20070831a	4.00	378	3	20	2	160(220)	250	80	24
20070830a	3.51	331	3	20	2	150(210)	250	80	24
20070828a	3.72	351	3	20	2	150(200)	250	80	24
20070827a	3.83	362	3	20	2	160(180)	250	80	24
20070825a	3.53	333	3	20	2	140(145)	250	80	24
20070824a	3.92	370	3	20	2	120(130)	250	80	24
20070823b	4.62	436	3	20	2	140(180)	250	80	24
20070822d	4.35	410	3	20	2	160(180)	250	80	24

20 mL Autoklav mit 1-Octen, 1-Tetradecen und 1-Octadecen

Tabelle 7-28 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen, 1-Tetradecen, 1-Octadecen

Versuch	n (Substrat) / mmol	Substrat/ Kat	Ligand / Rhodium	$p(CO/H_2)$	(CO/H_2)/Substrat	$p(CO_2)$ / bar	Rührer / U min^{-1}	T / °C	t / h
20080310a	6.96	750	3	20	1,5	80	250	80	24
20080307a	6.96	750	3	20	1,5	148	250	80	24
20080307b	6.96	750	3	20	1,5	110	250	80	24
20071218a	6.96	750	3	20	1,5	210	250	80	24
20071216a	6.96	750	3	20	1,5	210	250	80	24
20071213a	6.96	750	3	20	1,5	200	250	80	24
20071211a	6.96	750	3	20	1,5	203	250	80	24
20071210a	6.96	750	3	20	1,5	198	250	80	24
20071206a	11.61	1250	3	20	1	0	250	80	24
20071204a	11.61	1250	3	20	1	150	250	80	24
20071203a	11.61	1250	3	20	1	0	250	80	24

20 mL Autoklav mit 1-Octen und 1-Octadecen

Tabelle 7-29 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen, 1-Octadecen

Versuch	n (Substrat) / mmol	Substrat/ Kat	Ligand / Rhodium	$p(CO/H_2)$	(CO/H_2)/Substrat	$p(CO_2)$ / bar	Rührer / U min^{-1}	T / °C	t / h
20080331a	6.31	550	3	20	1,3	179	250	80	24
20080328a	6.31	550	3	20	1,3	160	250	80	24
20080327a	6.31	550	3	20	1,3	135	250	80	24
20080326a	6.31	550	3	20	1,3	107	250	80	24
20080319b	6.31	550	3	20	1,3	92	250	80	24
20080318c	6.31	550	3	20	1,3	72	250	80	24
20080317b	6.31	550	3	20	1,3	50	250	80	24
20080314b	6.31	550	3	20	1,3	0	250	80	24

100 mL Autoklav mit 1-Octen und 1-Octadecen

Tabelle 7-30 Hydroformylierung im Zweiphasensystem; 20 mL Autoklav; Substrat: 1-Octen, 1-Octadecen

Versuch	n (Substrat) / mmol	Substrat/ Kat	Ligand / Rhodium	$p(CO/H_2)$	(CO/H_2)/Substrat	$p(CO_2)$ / bar	Rührer / U min^{-1}	T / °C	t / h
20080625a	41.94	1568	3	20	1	60	0	80	6
20080624b	41.94	1568	3	20	1	60	1500	80	6
20080624a	41.94	1568	3	20	1	60	1000	80	6
20080623a	41.94	1568	3	20	1	60	200	80	22
20080620a	41.94	1568	3	20	1	100	200	80	24
20080619a	41.94	1568	3	20	1	100	200	80	24
20080618a	41.94	1568	3	20	1	60	200	80	24
20080617a	41.94	1568	3	20	1	200	200	80	20
20080616a	41.94	1568	3	20	1	100	200	80	20
20080612a	41.94	1568	3	20	1	60	200	80	24
20080611b	41.94	1568	3	20	1	0	200	80	24
20080514a	20.97	550	3	20	2	160	200	80	24

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Koch
Vorname:	Timo Johannes
Geburtstag:	15.05.1981
Geburtsort:	Düren
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Ausbildung

1990- 2000	Silverberg Gymnasium Bedburg, Rhein Erft Kreis, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
2000- 2005	Diplomstudiengang Chemie, RWTH Aachen Abschluss: Diplom Chemiker
2005	Diplomarbeit: RWTH Aachen, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. W. Leitner
2005- 2009	Promotionsstudium, RWTH Aachen, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. W. Leitner
2007- 2009	Wirtschaftswissenschaftliches Zusatzstudium, RWTH Aachen Abschluss: Master in Business Administration
2009	Diplomarbeit: RWTH Aachen, Lehrstuhl für Wirtschaftswissenschaften für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Prof. Dr. M. Brettel